ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

111. BAND

MIT 52 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1937/38

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Bartsch, K., Bestimmung von Barium und Calcium 342

Dick, J., Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kupfers 260

Dick, J. und **Rădulescu, A.**, Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kupfers und dessen Trennung von Blei 394

Dietrich, K. und **Schmitt, Karl**, Eine einfache und rasche Bestimmung des Eisens in Aluminiumlegierungen mit dem Polarisationsphotometer „Leifo“ (mit 1 Abbildung) 176

Döring, Th., Der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Genauigkeit der Chrombestimmung in Stählen nach dem Persulfat-Silbernitrat-Verfahren 49

Fresenius, R. und **Neumüller, F.**, Ein Apparat zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Carbonaten und in kohlensäurehaltigen Mineralwassern (mit 1 Abbildung) 265

Freytag, H., Über einen neuen Nachweis sulfonierter Öle mit Hilfe des Pyridins 385

Hansen, A., Bestimmung des Ammoniakgehaltes in Trinkwasser . . 183

Holzer, H. und **Zaussinger, E.**, Ein Arbeitsgang zur Feingehaltsbestimmung von Schmuck-Platinlegierungen 321

Kahane, E., Über Unfälle bei der Zerstörung organischer und biologischer Substanzen durch Überchlorsäure 14

Kocsis, E. A. und **Németh, F.**, Zur Fluorescenz des Nicotins 188

Köszegi, D., Über die gleichzeitige Einstellung maßanalytischer Lösungen von Säure und Lauge ohne Verwendung von Urtitersubstanz . 343

Kramer, G., Nachweise verwandter Elemente nebeneinander in einem Tropfen. II. Mitteilung: Der mikrochemische Nachweis von Aluminium und Beryllium mittels Ammoniummolybdats (mit 6 Abbildungen) 169

Malowan, S. L., Über die Herstellung der 12-Molybdänsäurephosphorsäure 7

Milbauer, J., Über die Modifikationen der Kjeldahlmethode (mit 2 Abbildungen) 397

Palasciano, L., Neues Verfahren zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff für den Analysengang (mit 1 Abbildung) 263

Peter, F., Zur Bestimmung der Zinnauflage von Weißblechen . . . 267

Raikow, P. N., Untersuchungen über die Zurückhaltung von Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe 179

Rinne, R., Über die Reduktion von Eisen durch metallisches Zinn . . 1

Schleicher, A., Bemerkungen zu der Abhandlung von E. Reichel: „Zur Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit quantitativer Bestimmungsmethoden“ 3

Schröer, E., Eine rasch arbeitende Methode, Helium (Neon) in Gasgemischen exakt zu bestimmen (mit 3 Abbildungen) 161

Seite

Spacu, G. und **Pop, A.**, Eine neue gravimetrische Halbmikromethode zur Bestimmung des Antimons 254

Spengler, W., Weitere Bemerkungen zur Phosphorsäurebestimmung durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat 241

Stadler, P. und **Wagner, K.**, Über den Nachweis von Äthylvanillin (Bourbonal) 391

Strepkov, S. M., Mikroanalyse der Kohlenhydrate in Pflanzenstoffen (mit 6 Abbildungen) 57

Trtílek, J., Verwendung der Mercurimetrie für die Thalliumbestimmung 10

Urech, P., Die direkte Bestimmung von Aluminium in Al-Erzen . . 337

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. K. Fresenius. R. Fresenius. P. Haas. W. M. Hartmann. R. Klockmann.

Potentiometrische p_H-Bestimmung (W. Kordatzki. P. Wulff. F. Tödt. V. Schomaker und D. J. Brown. O. Redlich und W. Stricks. I. M. Robertson. H. Riehm. L. G. Groves. H. Mouquin und R. L. Garman. B. Wingfield und S. F. Acree. J. J. Carlberg. E. Wengel) [mit 5 Abbildungen] . 17

Elektroden (S. B. Ellis und S. J. Kiehl. W. S. Hughes. K. Schwabe. W. C. Gardiner und H. L. Sanders. H. Yoshimura. Hanna Jablczynska-Jedrzewska. Hanna Jablczynska-Jedrzewska und J. Domański. W. A. Dorfman. P. Nylén. Barbara Stone. F. Hovorka und W. C. Dearing. E. Biilmann. W. Kordatzki und P. Wulff. G. Florence und A. Drilhon. P. Szigeti. O. Tomiček und F. Poupě. O. Redlich und W. Stricks) [mit 5 Abbildungen] 94

p_H-Messung (M. Déribéré. T. T. Cocking. R. Cliquet-Pleyel. M. Chanoz, G. Florence und P. Perrottet) 104

Darstellung analytischer Resultate (H. Dackweiler) 105

Labyrinthcalorimeter zur Messung der Erstarrungswärme von Zement (W. Świetoslawski) 106

Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasen (L. Bary) 107

Gefäß zur Probenahme unter Luftabschluß (J. de Clerck) [mit 2 Abbildungen] 108

Freie Energie des Destillats als Maß der Wirksamkeit des Destillationsapparats (O. Miller) 109

Anwendung des Ramann-Phänomens auf die technische Analyse organischer Substanzen (R. Sips) 109

p_H-Wertbestimmung mittels des „Ionoscrib"-Verfahrens (R. Dru) 109

Bestimmung von Schlagwetter- oder Kohlenoxydgehalt in der Atmosphäre (P. Chovin und L. Gion) 110

Bestimmung von Kohlendioxyd in der Atmosphäre und in Verbrennungsgasen (P. Chovin und L. Gion) 110

Gasanalyse (J. Malý. Y. Kauko und T. Yli-Uotila. Y. Kauko, V. Mantere und T. Yli-Uotila. B. Laska. L. Maricq. R. Dubrisay und L. Gion. W. A. Mc Millan, H. A. Cole und

Seite

A. V. Ritchie. Dorothy Quiggle. A. Kling und M. Claraz. J. Gauzit. G. F. Knorre, O. W. Nekrassowa und M. S. Platonow. A. Wenusch und R. Schöller. E. A. Means und E. L. Newman. A. W. Pamfilow und S. L. Kagan. A. Kling, M. Rouilly und M. Claraz. G. Meyer und A. Slooff. H. K. Sen, K. Roy und P. Roy. United States Fire Protection Corporation. A. Farkas, L. Farkas und E. K. Rideal. K. Wirtz. P. de Cori. R. Kraus. I. Kangun. Kraft, E. Schmidt und C. Hönn. E. Schmidt und C. Hönn. O. Routala. L. Sokkola. H. Frauenhof. J. D. Goldenberg. F. Körösy. L. Ssulima. K. Yamao. P. W. Astapenja, A. I. Gedroitz und S. S. Selkina. L. Fejlek. H. G. Terzian. E. Husung. J. B. Nielsen. A. Simons. D. H. K. Lee. H. Tramm. J. W. Beams und F. B. Haynes. H. Lorenz. M. L. Gagnant. E. Leclerc und R. Haux) 111

Literatur (J. Eggert und L. Hock) 190

Wasserstoff-Ionen-Konzentration (D. Wolfers. I. Petrow und A. Passynski. J. Krönert) 191

Indikatoren (I. M. Kolthoff. S. R. Cooper und V. J. Tulane. F. Reimers. H. A. J. Pieters. K. Höppner. V. H. Matula und C. B. Macek. W. N. Skworzow und J. S. Schepelewa. F. Čuta und K. Kámen. W. N. Skworzow. S. Cohen und R. E. Oesper. D. S. Narayanamurthi und T. R. Seshadri. H. M. State. A. W. Kirssanow und W. M. Tscherkassow. D. M. Mukherjee. T. Akiyama. T. Akiyama und Y. Mine. T. Akiyama und S. Yabe. Y. Volmar. M. Déribéré) . . . 192

Literatur (R. Kremann und M. Pestemer. W. Jost. M. Haitinger. W. Foerst. R. Brill und F. Halle. G. Schmid. G. Hesse. G. M. Schwab und K. Jockers. G. M. Schwab und G. Dattler. A. Dadieu. L. Rohde. P. Wulff und H. Schwindt. G. Scheibe und A. Rivas. E. Badum und K. Leilich. A. Winkel und G. Proske. G. Massen. G. Kortüm. R. Juza und R. Langheim. E. Heymann) 268

Allgegenwartskonzentration der chemischen Elemente (Ida Noddack) 270

Untersuchung der Allisonschen magneto-optischen Analysenmethode (M. A. Jeppesen und R. M. Bell. T. R. Ball) . . . 271

Analytische Anwendungsmöglichkeit des 5-Methyl-8-oxychinolins (C. E. Gietz und A. Sa) 271

Körperfarbenmessung mit dem Leukometer (E. Witte) 272

Maßanalytische Methoden (J. Stalony-Dobrzański. J. Milobędzki und W. Szczypiński. Irena Chmielewska. A. H. Meyling. J. N. Taran. J. H. van der Meulen. R. M. Fowler und H. A. Bright. S. Ishimaru. P. Horkheimer. R. L. Starkey. A. B. Cox. Richter. R. Golz [Holz]) 273

Fällung, Filtration und Wägung der Niederschläge in Jenaer Filtertiegeln (G. G. Longinescu und I. I. Prundeanu) . . . 275

Methodik der visuellen Konduktometrie (L. Wolf) [mit 2 Abbildungen] 277

Verschiedene Geräte (H. A. Freye. A. Soltys. M. Francis. J. Fine. F. Kaufmann) 281

Wasserbestimmung (F. G. Lennox. I. Ssonchotzki. S. E. Dawson und F. T. Hanks. P. Hallström. W. Świetoslawski, H. Brzustowska und M. Krakowski. P. Morizot. Lucia de Brouckère und A. Gillet) 282

Seite

Gehaltsbestimmung von Silbernitratlösungen (J. N. Taran) . . 284

Kohlendioxydentwicklung (Ch. R. Conard) 284

Temperaturkontrolle in geschlossenen Behältern (W. Brown) . . 284

Vakuumdichtheitsprüfung eingeschliffener Glashähne und -verbindungsrohre (W. A. Boughton) 285

Automatische Quecksilberpipette (P. H. Bigg) 285

Heizung (H. Cieciorra und W. Dawihl. F. Adcock. Wollenberg. F. Heinrich und F. Petzold. O. Treichel. Chemikerzeitung) 285

Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse (L. Rosenthaler. J. Grant und F. A. Meggy. F. Feigl. F. Feigl und V. Demant. N. A. Orlow. H. Fritz. S. L. Bhatia. A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes. W. F. Spikes. K. P. Yorks und Mary L. Willard. J. B. Ekeley und C. Banta. E. Widmer. I. M. Korenman. N. S. Poluektoff. G. Beck. E. Schantl. L. Kuhlberg. I. M. Korenman und Sch. Sch. Messonshnik. M. Vrtiš. F. Feigl und R. Uzel. W. Manchot und P. Woringer. J. V. Dubský und E. Krametz. W. R. Dunstan und T. S. Dymond. M. T. Koslowsky und A. J. Penner. J. V. Tamchyna) 349

Literatur (H. Hellmann) 407

Mikro-Gasanalyse [I. Suganuma und K. Kitaoka. I. Suganuma. F. Paneth, H. Gehlen und K. Peters. J. A. Andrejew und M. B. Neuman (Nejman)] [mit 1 Abbildung] . . . 408

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe (R. J. Williams. S. I. Raspopow und D. N. Finkelstein. B. L. Clarke und H. W. Hermance. St. D. Elek. B. K. Blount. Jenaer Glaswerk Schott & Gen. H. Lieb und A. Soltys. O. G. Backeberg. P. Blanc. A. Soltys. H. Kaunitz) [mit 1 Abbildung] 409

Physikalische und physikochemische Mikromethoden und -apparate (E. E. Jelley) 413

Mikrobestimmung von Siedepunkt und Schmelzpunkt, Mikrosublimation (J. W. Young) [mit 1 Abbildung] 415

Mikro-Maßanalyse (I. M. Korenman) 415

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. P. Haas. W. M. Hartmann. H. Hölemann. R. Klockmann.

Blei (S. N. Roy. R. M. Lilly. A. G. Bossin und M. M. Shilkina. D. C. Garratt. W. A. Unkowskaja. A. Jílek, J. Kot'a und J. Vřešt'ál) 23

Quecksilber (P. G. Paternosto. M. Stschigol. Ellen Gleditsch und Th. F. Egidius. B. V. J. Cuvelier und F. Bosch) 25

Mangan (L. J. Wood und C. W. Fleetwood. G. Denigès. J. J. Thompson. H. Pinsl. A. T. Tscherny) 26

Molybdän (Z. Raichinstein und N. Korobow. A. Travers. L. C. Hurd und H. O. Allen) 28

Phosphate und Arsenate (J. Harms und G. Jander. J. Wiercińśki. R. Ammon und K. Hinsberg. J. Courtois) 30

Literatur (H. Pricks) 120

Seite

Vanadin (W. G. Parks und H. J. Prebluda. L. N. Monjakowa. S. M. Gutman und T. W. Piradjan) 120

Nitrate und Nitrite (A. S. Wassiljew. F. Skutil. E. Vernazza) 121

Zinn (S. N. Schkotowa. J. B. Kasey. R. Höltje und H. Schlegel) 197

Literatur (G. Kramer) 286

Kieselsäure, Silicium, Quarz (M. I. Wolynetz und S. S. Bernstein. W. Wepritzkaja. I. I. Pomeranz. K. A. Wassiljew und O. D. Barinowa. Gamble. S. H. Shaw) 287

Chrom (L. Kuhlberg. G. Tsatsa. P. G. Popow und M. A. Nechamkina. A. Asmanow. B. Šolaja. Philena Young. M. Berthet. J. P. Mehlig) 362

Untersuchung technischer Metalle und Legierungen (F. P. Peters und W. B. Driver. C. Thompson und J. Stott. E. Taylor-Austin) 366

Bestimmung von Oxyden, Gaseinschlüssen und Verunreinigungen (E. W. Koenig. E. W. Colbeck, S. W. Craven und W. Murray. N. J. Chlopin) 371

Wolfram und Molybdän (H. Yagoda und H. A. Fales. N. H. Furman und W. M. Murray. P. Spacu. O. Keune. G. A. Pantschenko. Fr. Hein, I. Burawoy und H. Schwedler. M. Guichard. G. Bailhache. G. Denigès. H. Leitmeier und F. Feigl. E. Otero und R. Montequi. A. Jílek und A. Ryšánek) [mit 3 Abbildungen] 416

Konzentration von Molybdän, Nickel und Vanadin im Meerwasser (Th. Ernst und H. Hörman) 425

Mikrochemie. Gewichtsanalyse (P. Wenger, Ch. Cimerman und C. J. Rzymowska) 425

Mikrochemie. Maßanalyse (Ch. F. Fryling und F. V. Tooley. G. H. Walden jun., L. P. Hammett und S. M. Edmonds. I. M. Korenman und Z. A. Anbroch. G. S. Jamieson. A. Brukl. F. Pilch. A. Bolliger. W. D. Armstrong. W. M. Hoskins und C. A. Ferris. J. Renaudin. J. Renaudin und Mme. Renaudin. L. Velluz und R. Deschaseaux. E. Kahane und R. Coupechoux. E. Kahane. A. D. Worobjewa. S. S. Korol und W. M. Kalushskaja) [mit 1 Abbildung] 427

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

Elisabeth Drexler. R. Fresenius. P. Haas.

Literatur (L. Gattermann. G. S. Hartley) 34

1. Elementaranalyse.

Mikroelementaranalyse (C. Weygand und H. Hennig. H. Hennig. A. Friedrich. G. Grassi. B. Flaschenträger) 35

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung organischer Verbindungen (H. Toyoda. V. S. Butkevič und M. S. Gajevskaja. G. Denigès. E. Herzfeld. A. Bolliger. W. D. Langley und A. J. Albrecht. A. Kossel und R. E. Gross. E. S. Larsen) 122

Reaktion von Oxycellulose mit Neßlers Reagens (H. Ditz und Fr. Ullrich. H. Ditz. Alfred Schmidt. E. Baur. M. Münch. H. Wenzl. Ellen Gleditsch und Th. F. Egidius) 201

Seite

Neue Ligninreaktion (O. v. Schickh) 203

Naphthalinbestimmung mittels Pikrinsäure (A. P. W. Münch und R. Th. Heukers. H. A. J. Pieters und K. Penners) . 204

Bestimmung aromatischer Amine mit Pikrylchlorid (B. L. Linke, H. Preissecker und J. Stadler) 204

p-Xenylamin als Reagens auf Fettsäuren und Fettsäurederivate und Synthese der p-Xenylamide der Ölsäure, Elaidinsäure und ihrer Bromderivate (W. Kimura und M. Nihayashi. G. T. Morgan und L. P. Walls. R. L. Jenkins, R. Mc Cullough und C. F. Booth. P. Karrer und R. Morf. W. Kimura) 437

Potentiometrische Bestimmung der Jodzahl (K. Drewski) . . 438

Jodometrische Bestimmung von Cystein (Th. F. Lavine) . . . 439

Bestimmung von Thiol- und Disulfidverbindungen (K. Shinohara) 439

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius. A. Gehring. P. Haas. R. Strohecker.

Bestimmung von Alkalimetallen in Wasser, Bodenauszügen und Seeschlamm (P. Kaschinsky) 126

Branntweine und Spirituosen (I. Schwartz. W. Leithe. H. Mohler und W. Hämmerle. M. Furter) [mit 3 Abbildungen] 127

Fettbestimmungen in Lebens- und Futtermitteln (W. Leithe und H. J. Heinz. J. Großfeld. D. C. Ingraham und T. H. Simpson. L. Zeleny und D. A. Coleman) 205

Fleisch und Fleischlake (I. A. Smorodinzew und N. N. Krylova. H. Keller. F. S. Okolow. G. S. Schawski und B. A. Wikulow) 209

Speisefette (J. Großfeld. M. Gorjajew. Krystyna Przybyszewska-Sporzyńska. K. Meinel. S. A. Schafirjan. F. Provvedi. N. Evers. G. N. Grinling. K. Száhlender. A. R. Moss. B. I. Rudoschewskaja) [mit 1 Abbildung] . . 210

Milch (Magdeleine Bierry und Chr. Dumazert. Chr. Dumazert und Magdeleine Bierry) 213

Zucker (F. W. Zerban und L. Sattler. J. A. Ambler, J. B. Snider und S. Byall. O. Spengler und C. Brendel. J. A. Ambler. K. Šandera und C. A. Ružička. K. Šandera. K. Schwabe und R. Kreschnak. Wanda L. Daggett, A. W. Campbell und J. L. Whitman. E. Graap. R. B. Whitmoyer. W. Kopperl) [mit 1 Abbildung] 288

Trübung der Moste und deren Messung (M. van Laer) 295

Untersuchung von Getreide, Mehl und Backwaren (F. M. Wieninger. A. Schulerud. W. Z. Hassid. Eckardt. D. A. Magraw und L. E. Copeland) 372

Untersuchung von Gemüse (G. A. Maximow. D. P. Birjukow. O. Flieg) 374

Jodbestimmung in Lebensmitteln (E. Thomae. T. Gigli) . . 375

Literatur (C. Urbach. S. W. Souci) 441

Untersuchung von Eiern, Eimasse und eihaltigen Lebensmitteln (J. Großfeld. L. Jirak. A. K. Epstein, M. C. Reynolds

Seite

und B. R. Harris. A. Schwicker. K. Brohm und Erika Frohwein) 443

Untersuchung und Bestimmung von Pektin (T. K. Gaponenkow. E. Letzig) 444

Bestimmung von Kupfer, Zinn und Blei in Lebensmitteln und in Verzinnungen (G. Schwarz und O. Fischer. M. Streuli und E. Bürgin. E. F. Posorski. K. G. Shuk und A. I. Schraibman. N. D. Podobed und F. A. Tschigirinskaja. J. N. Ssergejewa. L. I. Botscharowa) 445

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. K. Fresenius. R. Fresenius. W. M. Hartmann. R. Klockmann. F. Neumüller.

Gasreinigung und Gasreinigungsmassen (F. Foerster und E. v. Sahr. J. A. Shaw. E. Boye. J. G. de Voogd und A. van der Linden. F. Perna) 39

Harznebel im Stadtgas (A. R. Bayer. G. Bodmer) 41

Untersuchungsmethoden für Koks (G. Deschalit. H. E. Blayden und H. L. Riley. P. Dombrovsky. D. A. Reynolds und J. D. Davis. W. S. Brown und J. H. Jones. A. N. Baschkirow und S. G. Kosteljanskaja. M. E. Neumark und I. G. Petrenko) 43

Torf (A. Dumanski und M. Tschapek. E. W. Rakowski und T. M. Poljakowa. N. Pjawtschenko) 46

Bestimmung von Ameisensäure in industrieller Milchsäure (A. Jamet) [mit 1 Abbildung] 46

Heizwertbestimmung fester Brennstoffe (Helmut Moser. H. H. Müller-Neuglück. W. A. Roth. VDI, VDCh und DVM) 131

Kohlenuntersuchungsmethoden (P. Rzezacz. C. Holthaus. J. S. Chotinski und W. J. Bogomolow. B. G. Šimek, J. Ludmila und B. Štanclová. M. P. Perederi. J. C. Macrae und A. M. Wandless. J. Mendelssohn. I. J. Lane. M. P. Lonskaja. J. Pfanhauser und C. Fijalkowski. M. D. Shukowskaja. B. G. Šimek und F. Coufalik. H. E. Crossley. D. J. Jones und E. L. Buller. H. A. J. Pieters. B. G. Šimek, F. Coufalik und Z. Beránek. E. Wölk. B. G. Šimek, J. Pulkrábek und F. Coufalik. B. G. Šimek) 136

Teer, Pech, Asphalt (W. Maass. W. H. Thomas und H. E. Tester. K. Neubronner. H. Lenhard) 141

Bestimmung von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium in Pflanzenteilen (F. Terlikowski und S. Sozański) 143

Phosphor und Phosphorsäure (G. I. Deschalit, N. M. Prosswirina und A. B. Gurewitsch. M. F. Sagorski) 143

Arsen (Karl Uhl) 143

Bestimmung des aktiven Chlors in Bleichprodukten (M. Déribéré) 145

Dünge- und Futtermittel (E. Kamatani. I. S. Teletow und S. J. Bysstritzkaja. C. Dreyspring. C. W. Whittaker, F. O. Lundstrom und W. L. Hill. J. Herzig und J. Zák. G. S. Fraps) 145

Kampfstoffe (G. A. Schröter. Martha Obermiller) 148

Kohleuntersuchung (A. Jenkner, F. L. Kühlwein und E. Hoffmann. Bureau of Mines. H. Broche und H. Nedel-

Seite

mann. Schroth. H. W. Hibbott und R. V. Wheeler. D. J. W. Kreulen. B. G. Šimek und F. Coufalik. B. G. Šimek, F. Coufalik und Z. Beránek) 214

Zement (R. Grün und K. Obenauer. P. Schläpfer und P. Esenwein. Grifzow und Rakow) 218

Feldspat und Basalt (E. W. Koenig. A. Vasel. M. Harada) 219

Bestimmung Furfurol liefernder Substanzen in den Produkten der Zuckerfabriken (F. Baerts und R. Vandewijer) . . . 220

Calciumphosphate (H. Trapp) 221

Literatur (A. Wogrinz) 296

Untersuchung von Rohstoffen und Mineralien (W. Gerlach. A. Dietzel. W. Rollwagen. Ll. W. Staples) 297

Glas (F. Stein. R. Dubrisay, H. Latuma und M. Pavlowsky. W. C. Taylor und R. D. Smith. E. Berger. W. F. Juferew. W. M. Cohn. W. I. Panassjuk und J. K. Sjukow) 298

Bestimmung des Reinheitsgrades technischer Gipse (J. Eiduks) 299

Härtebestimmung von Schleifmitteln (H. R. Power) 300

Schwelteer (R. Heinze und M. Marder. B. G. Šimek und J. Krčmář. M. Marder) 300

Kohlenuntersuchung (C. Arnu. A. Praet) [mit 1 Abbildung] . 303

Asphalt (J. Malette) 306

Nachweis und Bestimmung von Chrom in Chromleder (D. Brard. E. Kahane) 376

Textilien (Th. Kennedy. J. G. Evans. H. Kuckertz. K. Lindner. H. W. Gerritz. K. Stirm und H. Collé. W. Spöttel. E. Friedmann. M. Siegfried und H. Reppin. A. P. Sakostschikoff, W. T. Ivanova und A. M. Kurennova) [mit 1 Abbildung] 377

Literatur (R. Schruf und G. Ammer. B. Koch. L. Ivanovszky) 447

Prüfung von Zinküberzügen auf Drähten (S. C. Britton) 448

Untersuchung der Korrosion von Aluminium- und Magnesiumlegierungen (J. I. Nikitina) 448

Untersuchung der Metalle auf Abnutzung (D. W. Konwissarow) 448

Bestimmung von Kieselsäure und Calciumoxyd in Schlacken (L. M. Jolsson, S. I. Dubowitzkaja und E. K. Graf) 449

Beurteilung von Silicasteinen (A. Kora) 449

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. P. Haas. E. Schubert.

Arsen (E. Kahane. H. T. Liem. Niederer. E. V. Christensen. L. W. Green und R. E. Schoetzow. R. Dietzel und M. Siegert. E. Rupp und G. Hamann. T. T. Cocking. Carmen G. Escolar. G. Taubmann. J. N. van 't Spijker. H. J. van Giffen. M. Wagenaar. S. Keimatsu und K. Wada. L. Szlatinay. E. Schulek. H. Kühl und B. Czyzewsky) 150

Heilmittelchemische Nachweise und Bestimmungen (J. Erdös. L. Rosenthaler. H. Yanagisawa und H. Saito. M. Wagenaar) 155

Schlafmittelpräparate (W. Mohrschulz. J. C. Jespersen und K. Thoudahl Larsen. S. Babitsch. J. H. Křepelka und V. Švarc. J. L. Zwikker. G. Sack) 450

Seite

Traganthschleim und Traganthgummi (H. Brindle und J. M. Rowson) 451

Messung mechanischer Eigenschaften von Gleitmitteln (J. U. Lloyd, W. Ostwald und H. Erbring) 452

Aldehyde (F. N. van Deripe, E. C. Billenheimer und F. W. Nitardy) 452

Paraffin, Vaselin, Kresol (J. Kenderes. M. Beukema-Goudsmit und T. Potjewijd) 453

Schwefelhaltige Arzneimittel (E. Schulek. R. Seifert. L. C. Britt. A. N. Leather) 455

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. P. Haas. R. Klockmann.

Literatur (E. Abderhalden. K. Junkmann. H. Pfleiderer und K. Büttner. R. Rein. M. Schneider und W. Schoedel. W. Bothe und H. Wollschitt) 158

p_H-Messungen in biologischen Flüssigkeiten (R. Havemann und G. Groscurth. L. Seekles. X. Thiesse, M. Verain und A. Ziegler. J. A. Pierce) [mit 1 Abbildung] 159

Mikronachweis und -bestimmung anorganischer Bestandteile im menschlichen und tierischen Organismus (W. Lipschitz. D. D. van Slyke. J. Erdös. B. K. Merejkovsky. J. Lavollay. M. Arnoux. R. N. Harger. E. M. P. Widmark. P. Fraenckel. H. W. Nicolai. O. Cantoni. J. A. Behre. O. Folin und W. Denis. R. Coquoin und R. Lupu. V. Arreguine und E. D. García. G. Gorbach und R. Kadner. W. Halden. L. Jendrassik und A. Bokrétás. A. v. Wacek und H. Löffler. G. Klein und M. Steiner. M. Steiner und H. Löffler. H. Löffler. G. Denigès. F. Rappaport und G. Geiger. F. Rappaport. H. Theorell und G. Widström. G. E. Cullen und D. D. van Slyke. W. Starlinger. L. Servantie und G. Demenier. G. Demenier. P. Merklen, E. Le Breton und A. Adnot. A. Adnot. C. van Zijp. W. F. Bruce. L. D. Doneen. O. Lehmann. G. Kerstan. H. Polster. O. Warburg) 222

Mikronachweise und -bestimmungen organischer Bestandteile des tierischen und menschlichen Organismus (J. F. Barrett. Lili Pollák. I. Bang. J. Erdös und Lili Pollák. W. R. Wilson und A. E. Hansen. W. R. Bloor. W. R. Wilson und J. P. Hanner. E. B. Man und E. F. Gildea. M. Yasuda. E. J. Baumann. R. Vanossi und R. Ferramola) [mit 1 Abbildung] 311

Literatur (L. Pincussen) 457

Mikronachweise und -bestimmungen organischer Bestandteile des tierischen und menschlichen Organismus (G. Giragossintz, Ch. Davidson und P. L. Kirk. R. B. Whitmoyer. M. Somogyi. T. V. Letonoff. A. Steiner, F. Urban und E. S. West. P. A. Shaffer und M. Somogyi. H. Minibeck und N. Neumann. D. Adlersberg und H. Minibeck. A. v. Beznák. K. Linderstrom-Lang. H. K. Barrenscheen. Andrée Roche und F. Marquet. S. P. L. Sørensen und Margarethe Sørensen. G. Denigès. Ch. Wunderly. B. J. Krijgsman. E. Becker und Cl. Schöpf. Cl. Schöpf und E. Becker. C. Strzyzowski. W. Koschara. A. Pictet. G. Hesse) 457

Seite

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. P. Haas.

Literatur (R. Fabre) 317

Mikrochemie (A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes. W. F. Spikes. J. Gangl und H. Dieterich. D. Vitali. A. Martini und B. Berisso. A. Martini. W. Paul. Fr. L. Hahn) [mit 1 Abbildung] 317

Über die Reduktion von Eisen durch metallisches Zinn.

Von

Rudolf Rinne.

Aus dem Laboratorium für Bodenkunde der Forstlichen Forschungsanstalt zu Helsinki (Finnland).

[Eingegangen am 27. August 1937.]

So naheliegend es auch ist, das metallische Zinn zur Reduktion des Eisens in salzsaurer Lösung zu verwenden, so wird doch dieses Reduktionsmittel in den Lehrbüchern der analytischen Chemie meines Wissens nicht genannt. Es ist ja nicht selten vorgekommen, daß das Einfache spät gefunden worden ist. Dennoch muß ich mit der Möglichkeit rechnen, vielleicht manchem Chemiker mit der nachstehenden Mitteilung nichts Neues zu sagen. Selbst habe ich dieses Verfahren erst versucht, als mir kürzlich einmal die Stannochloridlösung für die Eisenbestimmung nach Zimmermann-Reinhardt ausgegangen war und ich einen Aufenthalt in der Arbeit durch Herstellung einer neuen Lösung vermeiden wollte, die bekanntlich wegen der langsamen Löslichkeit des Stannochlorids verhältnismäßig viel Zeit beansprucht. Es erwies sich nun, daß das metallische Zinn den anderen Reduktionsmitteln, wie Zink und Cadmium, in vieler Hinsicht vorzuziehen ist. Das Zink ist ja selten eisenfrei; ist es eisenhaltig, so muß ein Korrektionsfaktor eingeführt werden. Auch ist dabei zu berücksichtigen, daß Spuren von Eisen aus der Lösung an dem Zink metallisch gefällt werden können[1]). Überdies ist die Anwendung von Zink bei Serienanalysen, bei denen auch die Reduktion möglichst rasch vor sich gehen soll, unbequem. Für die Anwendung von metallischem Cadmium, das den Vorzug hat, leichter eisenfrei erhältlich zu sein und das Eisen nicht zu Metall zu reduzieren, ist schwefelsaure Lösung vorgeschrieben, es kann also bei der Bodenanalyse, bei der man es mit salzsauren Lösungen zu tun hat, nicht in Betracht kommen. Mit metallischem Zinn ist nun das Verfahren einfach folgendes. Man erhitzt ein abgemessenes Volumen der eisenhaltigen salzsauren Lösung zum Kochen und tut ein Stück Zinn hinein. Nach eingetretener Entfärbung setzt man das Kochen 1 bis höchstens 2 min fort. Dann wird das Becherglas in kaltes Wasser gestellt; wenn die Lösung nur noch

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 10. Aufl., S. 524 (1922).

lauwarm ist, dekantiert man sie in ein anderes Becherglas, spült das Zinn und die Innenseite des Glases, in dem die Reduktion vorgenommen worden ist, dreimal mit destilliertem Wasser nach und fügt das Waschwasser zur reduzierten Lösung, die man durch kaltes Wasser auf Zimmertemperatur abkühlt. Weiter verfährt man nach der Methode von Zimmermann-Reinhardt, indem man Sublimatlösung und Mangansulfat-Phosphorsäurelösung zusetzt und mit Permanganatlösung titriert.

Die nachstehende Tabelle enthält Parallelbestimmungen, bei denen dieselben Proben einerseits mit metallischem Zinn, andererseits mit Stannochloridlösung reduziert worden sind. Die Resultate weisen, wie zu erwarten war, gute Übereinstimmung auf.

Reduktion einer Ferrichloridlösung von bekanntem Eisengehalt.

Reduktionsmittel	Verbrauchte Permanganatlösung *ccm*	Reduktionsmittel	Verbrauchte Permanganatlösung *ccm*
met. Zinn	4,3	Stannochloridlösung	4,35
„ „	4,4	„ „	4,4

Reduktion salzsaurer Lösungen, die bei der Extraktion von Bodenproben erhalten wurden.

Nr.	Reduktionsmittel	Verbrauchte Permanganatlösung *ccm*	Reduktionsmittel	Verbrauchte Permanganatlösung *ccm*
1	met. Zinn	5,30	Stannochloridlösung	5,25
2.	„ „	4,90	„ „	4,95
3.	„ „	4,80	„ „	4,85
4.	„ „	3,25	„ „	3,25
5.	„ „	3,20	„ „	3,20
6.	„ „	3,40	„ „	3,35
7.	„ „	3,15	„ „	3,20
8.	„ „	3,00	„ „	3,00

Zusammenfassend kann man sagen, daß metallisches Zinn ein vorzügliches Reduktionsmittel für Ferrichlorid darstellt und gut als Ersatz für Stannochloridlösung dienen kann. Das metallische Zinn wirkt in doppeltem Sinn reduzierend, einmal durch den entwickelten Wasserstoff, zum andern durch das entstehende Stannochlorid. Hierbei ist zu bemerken, daß die Reduktion einerseits genügend rasch erfolgt, wenn sie auch länger dauert als mit Stannochlorid, andererseits, weil sich das metallische

Zinn in der verdünnten Säure nur langsam löst, nicht zu viel Stannochlorid entstehen kann, das bekanntlich vor der Titration nur in ganz geringer Menge in der Lösung sein darf. Der bei Zusatz von Sublimatlösung gebildete Niederschlag von Hg_2Cl_2 zeigte in allen Fällen das gewünschte seidenartige Aussehen, das als Kennzeichen dafür gilt, daß Stannochlorid nicht in zu großem Überschuß vorhanden war. Das Zinn ist ja leicht eisenfrei (überhaupt rein) zu erhalten und da es in der Spannungsreihe an vierter Stelle auf das Eisen folgt, kann auch eine Reduktion zu metallischem Eisen nicht in Frage kommen.

Bemerkungen zu der Abhandlung von E. Reichel: „Zur Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit quantitativer Bestimmungsmethoden".

Von

A. Schleicher.

[Eingegangen am 30. August 1937.]

Der Aufforderung des Verfassers zur Stellungnahme zu seinen Ausführungen[1]) möchte ich deshalb nachkommen, weil die Frage der Leistungsfähigkeit analytischer Methoden mich unlängst ebenfalls beschäftigt hat[2]).

Was zunächst die Gütezahlen Reichels betrifft, so enthalten diese im wesentlichen nur den absoluten Fehler der Verfahren, da die erfaßte Menge (Stoffmenge) bei der Berechnung wieder verschwindet. In dem Produkt unter dem Bruchstrich der Formeln erscheint nämlich die Stoffmenge einmal als Zähler und im prozentischen Fehler als Nenner, hebt sich also auf. Es verbleibt somit nur der absolute Fehler, während die Zahl 100 als Prozentzahl neu hinzukommt. Man erhält in den angeführten Beispielen dieselben Zahlenwerte, wenn man den absoluten Fehler mit 100 multipliziert und dann den reziproken Wert des Faktors zu 1 *g* bildet.

Zwei Beispiele aus den angeführten mögen dies erläutern. Multipliziert man in Beispiel 1 den absoluten Fehler mit 100, so erhält man 20 *mg*; der reziproke Wert des Faktors zu 1 *g*, also 1:0,02 gibt 50, wie angegeben. Im 7. Beispiel beträgt der absolute Fehler $5 \cdot 10^{-10}$; mit 10^2 multipliziert und als Quotient von 1 berechnet, gibt er $2 \cdot 10^7$.

Die Gütezahlen sind also eine Funktion des absoluten Fehlers, und wenn in den bei Reichel angezogenen Beispielen diese Zahlen wachsen, wenn von den Makromethoden zu den Mikromethoden übergegangen wird, so deshalb, weil eben mit dem Kleinerwerden der erfaßten Menge

[1]) Diese Ztschrft. **109**, 385 (1937). — [2]) Diese Ztschrft. **105**, 385 (1936).

auch der absolute Fehler kleiner wird, da die Genauigkeit sich nicht stark ändert. Betrachtet man die angeführten Zahlenwerte, so zeigt sich, daß die Höhe der Gütezahlen vor allen Dingen von der Größe der erfaßten Menge beeinflußt wird und weniger von der Größe der Genauigkeit, dem prozentischen Fehler. Größenordnungsmäßig bleibt dieser durch alle Beispiele ziemlich gleich, wohingegen die Größe der erfaßten Menge von 10^{-2} auf 10^{-8} herabsinkt. Wenn also die prozentuale Genauigkeit eines Makro- und eines Mikroverfahrens die gleiche ist, so haben wir in dem Kleinerwerden des Fehlers einen Ausdruck für die Verfeinerung der Bestimmung. Er ist somit ein gutes Kennzeichen für die Fähigkeit der Mikromethoden, kleine Gehalte auch in kleinen Substanzmengen mit verhältnismäßig großer Genauigkeit zu bestimmen.

Ob es zu empfehlen ist, den reziproken Wert des Fehlers zu bilden, möchte ich dahingestellt sein lassen; jedenfalls würde dieser keine physikalische Bedeutung haben, so wie das mit dem Ausdruck für die Empfindlichkeit nach F. Emich der Fall ist. Ihre Steigerung ist ja auch schließlich der Grund für die Erfaßbarkeit kleinster Mengen und damit auch für die Kleinheit des absoluten Fehlers.

Was E. Reichel bei der Bildung des Begriffes der „methodischen Güte" vorgeschwebt hat, ist nicht nur ein zahlenmäßiger Ausdruck für die Verfeinerung, sondern auch für die Leistung einer Methode, und hierzu glaube ich zu meiner Auffassung[1]) der Leistung noch einige Beispiele schuldig zu sein.

Um es kurz zu wiederholen: als analytische Leistung wird das durch die chemische Reaktion wirklich Erreichte oder Erreichbare bezeichnet und nicht der bisher gebräuchliche Begriff der Genauigkeit, der ja nur die Differenz zu 100 ausdrückt. Dies wirklich Erreichte ist aber gekennzeichnet durch die erfaßte Menge und das Konzentrationsgefälle bei der Reaktion selbst. Mathematisch erscheint die analytische Leistung als das Produkt aus der erfaßten Menge in Grammen und dem Logarithmus dieses Konzentrationsgefälles, da nur so den in Wissenschaft und Technik gebräuchlichen Arbeits- oder Leistungsbegriffen entsprochen wird. Ich habe ihr die Bezeichnung „Grammanreicherung" gegeben.

Hierzu nun ein paar Beispiele.

1. Bei der elektroanalytischen Fällung des Kupfers z. B. kann man durch Beobachten des Kathodenpotentials die Konzentration des noch in Lösung verbleibenden Kupfers verfolgen und somit die Vollständigkeit der Fällung beurteilen. Das ist bekanntlich besonders dann sehr angebracht, wenn nach dem Kupfer noch andere Metalle oder Wasserstoff abgeschieden werden. Kennt man die Ausgangskonzentration an Kupfer, sie sei 10^{-1}, so kann man aus der erreichten Endkonzentration, sie sei

[1]) a. a. O.

10^{-6}, leicht den Logarithmus[1]) des Konzentrationsgefälles, nämlich 5, errechnen. Dieser gibt, multipliziert mit der ausgewogenen Kupfermenge, die Grammanreicherung und damit die analytische Leistung. Führt man aber die Kupferfällung um eine Zehnerpotenz weiter, so ist die Leistung größer, da nicht nur die abgeschiedene Kupfermenge um einen geringen Betrag höher ist, sondern vor allen Dingen der Logarithmus der Anreicherung. Es wird dann gerade durch diesen Faktor der Wert des Produktes besonders gehoben.

2. Bei den in der analytischen Praxis überwiegenden Fällen, in welchen die Ausgangskonzentration unbekannt ist, wird man die Resultate zweier Methoden unmittelbar miteinander vergleichen, also von gleichen Werten der Anfangskonzentration ausgehen, und man wird dabei darauf achten, daß die relativen oder technischen Fehler der beiden möglichst gleich sind. Man wird also nicht ein Fällungsverfahren mit einem titrimetrischen oder ein physikalisches mit einem der beiden anderen vergleichen. Anders ausgedrückt, man wird, um beiden gerecht zu werden, darauf sehen, nur die Unterschiede des systematischen Fehlers herauszuholen.

Ist Silber zu bestimmen, so kann man vor die Frage gestellt sein, ob die Fällung mit Cl′ oder mit J′ erfolgen soll. Da sich die Löslichkeitsprodukte der beiden Silbersalze zueinander verhalten wie $10^{-5}:10^{-8}$, wird bei der Anwendung äquivalenter Mengen beider Ionenarten die Endkonzentration an Silber-Ionen das gleiche Verhältnis aufweisen, d. h. sie beträgt bei der Verwendung von J′ nur den tausendsten Teil. Der logarithmische Faktor und durch ihn auch die Anreicherung ist um 3 größer als bei der Fällung mit Cl′. Setzt man also die Anfangskonzentration als gleich voraus und bezeichnet sie mit 10^k, so beträgt die analytische Leistung im ersteren Fall $a \cdot \log 10^k/10^{-5} = a \cdot (k + 5)$ und im zweiten $a\,(k + 8)$. a bezeichnet die erfaßte Silbermenge und ist in beiden Fällen gleich, da äquivalente Mengen Cl′ und J′ zur Anwendung gekommen sind.

3. Bei der Titration von Salzsäure mit Natronlauge liegt der Äquivalenzpunkt bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 10^{-7}, bei der Verwendung von Ammoniak bei $10^{-5,3}$; es ist also die Titration im ersteren Fall um die Differenz der beiden Exponenten vollständiger als im letzteren, wenn äquivalente Mengen beider Basen gebraucht worden sind.

Diese unter 2 und 3 gemachte Voraussetzung ist hier nur getroffen worden, um die Berechnung der Grammanreicherung möglichst einfach zu gestalten. In Wirklichkeit ist aber die erfaßte Menge stets um so größer, je tiefer die Konzentration absinkt, wie man aus den Aufnahmekurven der elektrometrischen Titration leicht ersehen kann. Der Unter-

[1]) Die Verwendung des dekadischen Logarithmus ist hier an sich unberechtigt, erfolgt aber der Einfachheit halber.

schied der erfaßten Mengen ist allerdings gering. Sie seien mit a und b bezeichnet. Bei obiger Titration ist die Leistung in einem Fall: $a \,.\, \log 10^{k'}/10^{-5,3}$ gleich $a \,.\, (k' + 5{,}3)$ und im anderen $b \,.\, (k' + 7)$, worin k' die Anfangskonzentration ausdrückt. Der Unterschied zwischen $a \,.\, k'$ und $b \,.\, k'$ ist nicht groß, zumal k' sich gewöhnlich in kleinen Werten bewegt und auch gegenüber dem Exponenten der Endkonzentration möglichst niedrig gehalten werden soll, damit der Sprung im Endpunkt recht groß wird. Der Unterschied der Leistungen ist also im wesentlichen durch die Werte der Konstanten gegeben.

Bei der Titration von EisenIII-Ion mit ZinnII-Ion liegt der Äquivalenzpunkt $(Fe^{\cdots})/(Fe^{\cdot\cdot})$ bei $10^{-6,51}$, während er bei der Verwendung von KupferI-Ion bei $10^{-4,52}$ liegt. Auch hier gibt der Unterschied der beiden Exponenten den Faktor an, durch den sich beide Verfahren im wesentlichen zahlenmäßig unterscheiden.

Wird z. B. im ersteren Fall a g Fe erfaßt und im zweiten die nur wenig geringere Menge b g, so stehen die beiden Produkte für die Grammanreicherung zueinander im Verhältnis:

$$a \,.\, 6{,}51 \text{ zu } b \,.\, 4{,}52^{1}).$$

Sind a und b zahlenmäßig bestimmt, so lassen sich auch zahlenmäßige Ausdrücke für die Produkte wie für den Quotienten beider bilden und damit auch zahlenmäßige Ausdrücke für die Steigerung der Genauigkeit beim Übergang von der Titration mit KupferI-Ion zu der mit ZinnII-Ion.

Es wird sich aber empfehlen, an Stelle des absoluten Begriffes der Genauigkeit den relativen des Leistungsquotienten zu wählen, um Verwechslungen mit jenem älteren und überholten zu vermeiden.

Beispiele für die Berechnung der analytischen Leistung bei den Mikromethoden lassen sich noch nicht geben, da wir noch nicht wissen, welche Endkonzentrationen erreicht werden. Wohl wissen wir aus den Werten der Grenzkonzentration, welche Anfangskonzentrationen vorliegen dürfen, wenn man eine Reaktion eben noch erkennen will; ferner wissen wir, daß die hierzu meist verwendeten Komplexsalze sehr kleine Zerfallskonstanten haben und somit die Konzentration des Zentralatoms sehr gering ist. Auch bei den spektralanalytischen Methoden wissen wir noch nicht, wie groß die Menge der nicht zur Emission gelangenden Atome ist, so daß auch hier das Konzentrationsgefälle nicht anzugeben ist.

Es läßt sich aber vermuten, daß dieses Gefälle nur mehr sehr klein ist. Da weiterhin bei den Mikromethoden die Erfassungsgrenze ebenfalls sehr klein ist, dürfte auch die erfaßte Menge und damit die analytische

[1]) Die genauere Berechnung ist folgende: Ausgehend von absolut reinem EisenIII-salz ist das Anfangsverhältnis der Konzentration $(Fe^{\cdots})/(Fe^{\cdot\cdot})$ gleich ∞. Die Anreicherung ist alsdann beim Äquivalenzpunkt: $10^{\infty}/10^{-6,51}$, die Grammanreicherung: $a \,.\, (\infty + 6{,}51)$. Für das andere Verfahren beträgt sie: $b \,.\, (\infty + 4{,}52)$. Die Werte von $a \,.\, \infty$ und $b \,.\, \infty$ sind praktisch gleich, können also hier wegfallen.

Leistung außerordentlich gering sein, und so werden auch die errechenbaren Zahlenwerte sehr klein werden.

Die Kleinheit dieser Zahlen gibt im Vergleich mit den oben gegebenen immerhin einen Anhalt für das Vorliegen einer Mikromethode.

Daraus erhellt, daß die analytische Leistung ebenso in der Lage ist, über den Charakter eines Verfahrens, insbesondere seine Verfeinerung, Aufschluß zu geben wie die Reichelschen Gütezahlen. Darüber hinaus läßt sie aber auch erkennen, daß der Mikronachweis und die Mikrobestimmung nicht durch Steigerung der analytischen Leistung, sondern vor allen Dingen durch die Erhöhung der Empfindlichkeit der einzelnen Vorgänge möglich sind.

Man könnte auch dieser Tatsache dadurch Ausdruck geben, daß man den reziproken Wert bildet, muß sich aber wieder fragen, ob der so erhaltene mathematische Ausdruck einen physikalischen Sinn hat.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Reichelsche Gütezahl im wesentlichen bedingt ist durch die Größe des absoluten Fehlers und daß somit die Verfeinerung der Methoden bei gleichbleibender Genauigkeit durch das Kleinerwerden dieses Fehlers ihren Ausdruck findet.

Was aber die Leistung analytischer Verfahren betrifft, so wird darauf verwiesen, daß diese nicht durch den negativen Ausdruck der Genauigkeit, sondern durch den positiven Ausdruck der analytischen Leistung, der Grammanreicherung, darzustellen ist. Ein Vergleich der Methoden ist nur bei Verfahren mit gleichen relativen Fehlern zulässig und durch den Leistungsquotienten darzustellen.

Hierzu werden einige Beispiele gegeben, die zeigen, daß die analytische Leistung bei den Mikromethoden wahrscheinlich kleiner ist als bei den Makromethoden und somit auch aus ihr ein Anhalt für die Verfeinerung gewonnen werden kann.

Über die Herstellung der 12-Molybdänsäurephosphorsäure.

Von

S. L. Malowan.

Aus dem chemischen Institut der Universität in Panama. (R. de P.).

[Eingegangen am 27. Juli 1937.]

Die Bildung eines Niederschlages beim Hinzufügen von 12-Molybdänsäurephosphorsäure zu der Lösung organischer Basen wurde zuerst von M. Seligsohn[1]), von H. Debray[2]) und von F. L. Sonnenschein[3]) beobachtet; besonders letzterer wies auf das in dieser Hinsicht charakte-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **67**, 470 (1856). — [2]) Compt. Rend. **46**, 1098 (1858); Bull. soc. chim. de France (2) **1**, 404 (1866); vergl. diese Ztschrft. **5**, 380 (1866). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **53**, 339 (1851).

ristische Verhalten der Alkaloide hin. Seit dieser Zeit gilt diese Säure als wichtiges Reagens auf dem Gebiete der biologischen und toxikologischen Chemie und die Literatur, die sich mit diesem Verhalten der 12-Molybdänsäurephosphorsäure beschäftigt, ist sehr erheblich angewachsen.

Die Bereitung der Säure geschieht nach Methoden, die als etwas kompliziert angesprochen werden müssen. Nach E. Drechsel[1]) wird eine Lösung von Natriummolybdat und zweibasischem Natriumphosphat bis zur Entwicklung einer Krystallhaut eingedampft. Hierauf wird die Masse mit konz. Salzsäure versetzt und die 12-Molybdänsäurephosphorsäure mit Äther extrahiert. Nach einer älteren, gleichfalls wenig zusagenden Methode wird Ammoniumphosphormolybdat

$$[3\,(NH_4)_2O\,.\,P_2O_5\,.\,24\,MoO_3]$$

mit Königswasser gekocht. Dahingegen ist die folgende Methode wohl geeignet, auf einfachere Weise zum Ziele zu führen. Eine Lösung von Natriumcarbonat wird mit reiner Molybdänsäure gesättigt; nach dem Zufügen von einem Teil krystallisiertem Dinatriumphosphat zu fünf Teilen der Säure wird die Lösung zur Trockne verdampft und die Masse bis zur Dunkelrotglut geschmolzen. Das Natriumphosphormolybdat wird nun in 10 Teilen Wasser gelöst; die Lösung wird dann mit Salpetersäure versetzt, bis sie eine goldgelbe Farbe annimmt.

Diese kurze Übersicht zeigt, daß jeweils mit dem Natriumsalz der Molybdänsäure gearbeitet worden ist, um die betreffende Heteropolysäure darzustellen; daher enthält das Reagens immer Natrium, wenn nicht der oben angedeutete Weg der Isolierung der freien Säure beschritten wird. Nun ist aber Ammoniummolybdat das in den chemischen Laboratorien meist gebrauchte Molybdänsalz und das Ammoniumphosphormolybdat im Hinblick auf die Phosphorsäurebestimmung eine allen Laboratorien leicht zugängliche Verbindung. In der Tat kann die 12-Molybdänsäurephosphorsäure sehr leicht aus der blauen ammoniakfreien Erhitzungsstufe des Ammoniummolybdänsäurephosphates durch Rückoxydation gewonnen werden. Dem Verhalten des gelben Ammoniumphosphormolybdatniederschlages beim Erhitzen wurde zwar aus analytischen Gründen einige Beachtung geschenkt, aber eine genauere Untersuchung des Vorgangs scheint nicht durchgeführt worden zu sein. Bekanntlich beschreibt R. Finkener[2]) ein Verfahren der Phosphorsäurebestimmung, das darin besteht, daß er den filtrierten Ammoniummolybdänsäurephosphatniederschlag einer Temperatur von 160° aussetzt. Er erhält dann ein Produkt, das eine homogene gelbe Farbe aufweist und der Zusammensetzung $(NH_4)_3PO_4\,.\,12\,MoO_3$ entspricht. Meine weiter

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 1452 (1887). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **11**, 1638 (1878); vergl. diese Ztschrft. **21**, 566 (1882).

unten in der Tabelle angeführten Resultate wie auch die von F. Hundeshagen[1]) zeigen, daß nach dieser Methode exakte Resultate zu erzielen sind. Einen anderen Weg der Phosphorbestimmung geht R. Woy[2]), indem er den auf üblichem Wege erzielten Ammoniummolybdänsäurephosphatniederschlag dem Einfluß noch höherer Temperaturen unterwirft. Durch Glühen verwandelt er den gelben Niederschlag in einen grünschwarzen Rückstand, dem die Zusammensetzung $24\,MoO_3 \cdot P_2O_5$ zukommen soll. Hier sind zwei Einwände zu erheben. Die durch Glühen erhaltene Verbindung ist der Hauptmasse nach ein Reduktionsprodukt, dem Aussehen und Verhalten nach eine typische Coeruleomolybdänoxydbezw. Molybdänblauverbindung[3]) und keine Verbindung der Molybdänsäure, welche Tatsache in der Formel ihren Ausdruck finden muß. Dies ist kein Sonderfall, da eine Ammonmolybdatverbindung stets beim Glühen reduziert wird. Eine Berechnung des Phosphorsäuregehaltes nach der Formel von Woy gibt in der Tat auch zu niedrige Werte.

Eine Formulierung, die mit dem Verhalten der geglühten Substanz eher im Einklang steht, ergibt sich aus der Formel $(MoO_2 \cdot 2\,MoO_3)_8 \cdot P_2O_5$, wenn sich auch das nach dieser Formel errechnete Analysenergebnis als zu niedrig erweist, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle.

$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	$(MoO_2 \cdot 2\,MoO_3)_8 \cdot P_2O_5$
Berechnet 0,1025 *g* P_2O_5	
Gefunden 0,1021 *g* P_2O_5	Gefunden 0,1008 *g* P_2O_5
„ 0,1027 „ „	„ 0,0997 „ „
„ 0,1020 „ „	„ 0,0977 „ „

Eine Formel ist auch für das Erhitzungsprodukt schwer aufzustellen aus jenem Grunde, der zu einem zweiten Einwand gegen die Formulierung und Arbeitsweise von Woy führt. Es ist nämlich durch Erhitzen von $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ auf über 160° kein homogenes Produkt mehr herzustellen; Zusammensetzung und Beschaffenheit des sich bildenden Produktes hängen vielmehr von der Temperatur ab, der die Verbindung ausgesetzt gewesen ist, und auch von der Dauer des Glühens. Ein Beweis dafür ergibt sich aus dem Verhalten des blaugrauen Glührückstandes gegenüber verdünnter Salpetersäure. Während der kurze Zeit geglühte Rückstand eine blaue Farbe aufweist und sich zum großen Teil in verdünnter Salpetersäure zu Molybdänsäurephosphorsäure löst, ist der längere Zeit geglühte Rückstand grau und in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Festzustellen ist jedenfalls, daß der Körper $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ bei der Wärmebehandlung verschiedene Umwandlungsstufen durchläuft.

[1]) Diese Ztschrft. **28**, 141 (1889). — [2]) Chem. Ztg. **21**, 442, 469 (1897); vergl. auch F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 394 (1935). — [3]) S. L. Malowan, diese Ztschrft. **84**, 212 (1931).

Bei 250° ist er nur teilweise verändert, während er, kurze Zeit auf 350° erhitzt, sich in die blaue Coeruleomolybdänoxyd-Verbindung verwandelt, um nach längerer Erhitzung auf 450° in eine graue stabile Verbindung überzugehen. Der blaue Körper ist ein Reduktionsprodukt der Molybdänsäurephosphorsäure und vermag mit Hilfe von Oxydationsmitteln in die normale Molybdänsäurephosphorsäure-Verbindung übergeführt zu werden. Auf diesem Prinzip beruht die nachstehend beschriebene Methode der Bereitung der Molybdänsäurephosphorsäure.

Arbeitsvorschrift.

Man bringt etwa 5 *g* Ammonium-12-Molybdänsäurephosphat in einen Porzellantiegel und erhitzt diesen bis zur Dunkelrotglut des Bodens. Ist die Umwandlung des Salzes in eine blauschwarze Masse vollzogen, dann fügt man etwa 20 *ccm* 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu und kocht, bis sich die Coeruleoverbindung vollständig gelöst hat und die Lösung die goldgelbe Farbe der 12-Molybdänsäurephosphorsäure zeigt. Hierauf fügt man wenige Tropfen konz. Salpetersäure hinzu und dampft die klare Lösung zur Vertreibung des Überschusses an Wasserstoffsuperoxyd ein. Der Rückstand wird zur Herstellung des Reagenses in der entsprechenden Menge Wasser gelöst. Die so dargestellte 12-Molybdänsäurephosphorsäure bildet goldgelbe, gut ausgebildete Prismen und Würfel, die sich leicht in Wasser lösen.

Verwendung der Mercurimetrie für die Thalliumbestimmung.

Von

J. Trtílek.

Aus dem Institut für experimentelle Pathologie der medizinischen Fakultät der Komenský-Universität, Bratislava. (Vorstand: Prof. Dr. Ivo Mačela.)

[Eingegangen am 4. Oktober 1937.]

Die geringe, bei 18° nur 0,0056 *g* in 100 *ccm* betragende Löslichkeit von Thallojodid in Wasser beträgt bei Gegenwart von Kaliumjodid nur noch ungefähr den zehnten Teil, so daß bei günstig gewählten Bedingungen auf diese Weise eine quantitative Bestimmung von Thallium in seinen Salzlösungen sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch ermöglicht wird.

Durch Bestimmung der überschüssigen Kaliumjodidlösung bekannten Gehalts würde die Thalliumjodidmenge indirekt zu bestimmen sein. Dieses Vorgehen hätte den Vorteil, daß dabei ihre Isolierung und das Auswaschen entfallen würde.

A. J. Bogorodski und M. W. Troitzki[1]) bestimmen z. B. das überschüssige Jodid durch Oxydation mit titrierter Jodatlösung in

[1]) Journ. allg. Chem. (russ.) **1** (63), 895 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2492 (1932).

alkalischer Lösung; nach dem vollständigen Absitzen wird zu einem aliquoten Teil der Lösung Schwefelsäure hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod durch Kochen entfernt. Der Überschuß von Jodat wird darauf jodometrisch nach Zusatz von Kaliumjodid mittels Thiosulfats bestimmt.

Die mercurimetrische Jodidbestimmung von J. V. Dubský und J. Trtílek[1]) vereinfacht unter Benutzung von Diphenylcarbazon als Indikator diese Aufgabe bedeutend. Das überschüssige Jodid kann man in schwach saurer Lösung direkt mit Quecksilbernitrat mit einer Genauigkeit titrieren, die auch den Anforderungen einer Mikrotitration entspricht. Wachsende Acidität erniedrigt allerdings die Empfindlichkeit des Indikators.

Der Indikator zeigt das Ende der Titration durch das Auftreten einer blau-violetten Färbung an, die auch bei Gegenwart von Quecksilberjodid, das bei der Titration konzentrierter Lösungen entsteht, sichtbar ist. Für genaue Bestimmungen schlagen wir vor, den Quecksilberjodid-Niederschlag vor dem Ende der Titration abzufiltrieren und die Titration in einer bestimmten Menge des Filtrats zu beenden.

A. Jílek und G. Koudela[2]) fügen bei dieser Titration Pyridin hinzu, das mit dem sich bildenden Quecksilberjodid einen weißen, bei Gegenwart des Indikators rosa gefärbten Niederschlag gibt. Der Farbenumschlag nach Blau ist dann am Ende der Titration sehr scharf.

Die direkte Bestimmung des überschüssigen Kaliumjodids in der ausgeschiedenes Thalliumjodid enthaltenden Lösung ist nicht möglich, denn bei Zugabe von Quecksilbernitrat in schwach saurer Lösung setzt sich das Thalliumjodid in Quecksilberjodid um. Daher ist es notwendig, zuerst zu filtrieren und dann das überschüssige Kaliumjodid im Filtrat zu bestimmen. Die Löslichkeit des Thalliumjodids, die durch Entfernung des überschüssigen Kaliumjodids steigen würde, bleibt dadurch unverändert. Um eine kolloide Abscheidung von Thalliumjodid zu verhindern, wurde Ammoniumnitrat zugegeben.

Benötigte Lösungen:

1. 0,1 n-Kaliumjodid-Lösung mit genauem Titer.

2. 0,1 n-Quecksilbernitrat-Lösung. 16,23 *g* $Hg(NO_3)_2$ und 3—4 *ccm* konz. Salpetersäure werden mit Wasser auf 1000 *ccm* gebracht; nach dem Abfiltrieren wird der Faktor auf Kaliumjodid gestellt. Diese Lösung kann man auch aus Quecksilberoxyd und der entsprechenden Menge Salpetersäure bereiten.

3. Kalt gesättigte alkoholische Diphenylcarbazon-Lösung.

4. 10%ige Ammoniumnitrat-Lösung (halogenfrei).

---

[1]) Mikrochemie **15**, 95 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 285 (1935). Chem. Obzor **8**, 41 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 433 (1934). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **9**, 265 (1937).

5. Wäßrige Pyridinlösung (1:9).

6. 0,2 n-Salpetersäure.

A. In einem 50 *ccm*-Meßkolben wurden 1—10 *ccm* einer bekannten Thalliumacetat-Lösung mit 2 *ccm* 0,2 n-Salpetersäure angesäuert, mit 5 *ccm* 10%iger Ammoniumnitrat-Lösung und 10 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodid-Lösung versetzt und nach Durchschütteln mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wurde durch ein trockenes Filter filtriert; sodann wurden von dem klaren Filtrat zweimal je 20 *ccm* unter Zugabe von 3 Tropfen Indikatorlösung titriert. Die Resultate, die das Mittel von zwei Analysen darstellen, sind in der nachstehenden Tabelle enthalten. Die für die Quecksilbernitrat-Lösung angegebenen Werte sind bereits als Differenz zwischen dem wirklichen Verbrauch und der zugegebenen Menge Kaliumjodidlösung berechnet. Der Faktor der angewendeten Quecksilbernitrat-Lösung wurde einerseits auf eine genaue Natriumchloridlösung, andererseits auf Kaliumjodidlösung, und zwar direkt und unter den bei A. und B. angegebenen Bedingungen gestellt. Dabei wurden folgende Werte erhalten: f = 1,034, 1,031, 1,036, 1,041.

$Tl.OOC.CH_3$ *ccm*	0,1 n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Gefunden Tl *g*	Berechnet Tl *g*	Fehler %	Anmerkung
1	1,057	0,0216	0,0202	6,5	
2	2,009	0,0411	0,0404	1,7	
4	3,911	0,0799	0,0808	1,1	
6	5,936	0,1213	0,1212	0,1	
8	7,913	0,1617	0,1617	0,0	
9	8,861	0,1811	0,1819	0,4	Am Ende der Titration entsteht kein Niederschlag von HgJ_2.
10	9,845	0,2012	0,2021	0,4	

B. In gleicher Weise wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der das überschüssige Kaliumjodid nach der modifizierten Methode von A. Jílek und G. Koudela bestimmt wurde. Die zu titrierende Lösung

$Tl.OOC.CH_3$ *ccm*	0,1 n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Gefunden Tl *g*	Berechnet Tl *g*	Fehler %
1	0,899	0,0184	0,0202	9,8
2	2,010	0,0411	0,0404	1,7
4	3,931	0,0803	0,0808	0,6
6	5,954	0,1217	0,1212	0,4
8	7,895	0,1613	0,1617	0,2
10	9,845	0,2012	0,2021	0,4

wurde mit 5 *ccm* 0,2 n-Salpetersäure angesäuert; nach dem Abfiltrieren des Thallojodids wurden 6 *ccm* Pyridinlösung (1 : 9) auf 20 *ccm* Filtrat zugegeben. Das weitere Vorgehen erfolgte wie bei A.

Ebenso wurden einige Einwagen von Thallosalzen direkt nach A und B titriert:

A. 0,1968 *g* $Tl.OOC.CH_3$... 7,470 *ccm* 0,1 n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung.. 77,57% Tl
B. 0,2504 *g* $Tl.OOC.CH_3$... 9,531 *ccm* 0,1 n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung.. 77,79% Tl
theoret. 77,59% Tl.

A. 0,2028 *g* Tl_2SO_4..... 7,977 *ccm* 0,1 n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung.. 80,40% Tl
B. 0,1644 *g* Tl_2SO_4..... 6,572 *ccm* 0,1 n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung.. 81,70% Tl
theoret. 80,97% Tl.

A. 0,1740 *g* Tl_2CO_3..... 7,500 *ccm* 0,1 n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung.. 88,09% Tl
B. 0,1642 *g* Tl_2CO_3..... 7,140 *ccm* 0,1 n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung.. 88,87% Tl
theoret. 87,20% Tl.

1 *ccm* 0,1 n-Quecksilbernitrat-Lösung entspricht 0,02044 *g* Tl. Der Kaliumjodidüberschuß wurde mit Hilfe einer in 0,01 *ccm* geteilten Bürette titriert. 1 Tropfen entspricht ungefähr 0,025 *ccm*; daher beträgt beim Übertitrieren der Fehler für 1 Tropfen 0,5 *mg* Tl. Für die angeführten Beispiele kann also ein maximaler Fehler von 1,2 *mg* Tl entstehen. Daher kann auf diese Weise eine kleinere Menge als 0,1 *g* Tl nicht bestimmt werden, wie aus den ersten beiden Tabellen bei den ersten zwei Analysen zu ersehen ist. Bei den Titrationen des Thalliumsulfats und -carbonats kommt auch die Reinheit der Präparate in Betracht.

Die Thalliumbestimmung bei Gegenwart anderer Metalle kann man in der beschriebenen Weise nur dann durchführen, wenn die anwesenden Metalle bei der gegebenen Konzentration und in schwach saurer Lösung nicht mit dem Kaliumjodid reagieren. Die Titration wird z. B. gestört durch die Anwesenheit von Silber, Blei, Kupfer, EisenIII und Wismut; ohne wesentlichen Einfluß ist dagegen eine Reihe von Metallen, von denen einige in der nachfolgenden Tabelle angeführt sind. Die Titrationen wurden mit 5 *ccm* Thalliumacetat-Lösung entsprechend 0,1006 *g* Tl nach beiden Vorschriften A und B durchgeführt.

5 *ccm* 0,1 n-Lösung	0,1 n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung *ccm*		Gefunden Tl *g*		Fehler %	
	A	B	A	B	A	B
$ZnSO_4$	4,897	4,923	0,1001	0,1006	0,5	0
$CdSO_4$	4,885	4,885	0,0998	0,0998	0,8	0,8
$KCr(SO_4)_2$	4,872	4,897	0,0996	0,1001	1,0	0,5
$Ba(NO_3)_2$	4,730	4,730	0,0967	0,0967	3,9	3,9
$MgSO_4$	4,846	4,812	0,0989	0,0984	1,7	2,3
$FeSO_4$	4,872	4,897	0,0996	0,1001	1,0	0,5
$NiSO_4$	4,872	4,897	0,0996	0,1001	1,0	0,5
$Co(NO_3)_2$	4,885	4,897	0,0998	0,1001	0,8	0,5

Höhere Fehlerprozente, und zwar dadurch, daß zu niedrige Resultate gefunden wurden, wurden durch die mit Chloriden verunreinigten Salze hervorgerufen.

Zusammenfassung.

Diphenylcarbazon, der Indikator für die mercurimetrische Jodbestimmung, kann auch für die Thalliumbestimmung Verwendung finden. Thallojodid, das man durch Zugabe von überschüssigem Kaliumjodid abscheidet, wird abfiltriert; im Filtrat wird dann der Jodüberschuß mittels Quecksilbernitrats bestimmt.

Über Unfälle bei der Zerstörung organischer und biologischer Substanzen durch Überchlorsäure.

Von

Ernest Kahane.

Laboratoire de Toxicologie, Faculté de Pharmacie, Paris.

[Eingegangen am 5. Oktober 1937.]

Seit 1927 habe ich eine Reihe analytischer Methoden veröffentlicht, die alle den Gebrauch der Überchlorsäure bei der Zerstörung organischer und biologischer Substanzen behandeln[1]).

Die Ausarbeitung der Methoden bezog sich 1. auf das Studium der Bedingungen, unter denen das gesuchte Element, z. B. J, S, N, P, As, Si, Metalle, sich quantitativ in rein mineralischer Bindung wiederfinden läßt; 2. auf das Studium einer schnellen, bequemen und im Vergleich mit den alten Methoden vollendeteren Arbeitsweise; 3. auf das Studium der für diese Arbeitsweise notwendigen sonstigen Bedingungen, durch die Unfälle gänzlich ausgeschaltet werden sollten. Die Unfälle sind deswegen besonders zu befürchten, weil manche der zur Erörterung stehenden Methoden zu toxikologischen Zwecken gebraucht werden, wo man mit mehreren Hunderten und sogar Tausenden von Grammen der inneren Organe zu operieren hat.

Die Mehrzahl der vorgeschlagenen Methoden läßt sich auf zwei Gruppen zurückführen: das Aufschließen durch Schwefel-Salpeter-Überchlorsäure oder durch Salpeter-Überchlorsäure. In beiden Gruppen wird die organische Substanz zunächst durch Salpetersäure aufgeschlossen. Die leicht flüchtigen Substanzen werden auf diese Weise entfernt und die

[1]) Die Beschreibung des größten Teiles dieser Methoden kann man in meiner Arbeit finden: Die Wirkung der Überchlorsäure auf organische Substanzen und ihre Anwendung in der analytischen Chemie. 1. Teil: Allgemeines; 2. Teil: Anwendungen. Verlag von Hermann & Cie., Paris 1934; vergl. auch diese Ztschrft. **88**, 392 (1932); **91**, 160 (1933); **98**, 260 (1934); **104**, 150 (1936); **106**, 213 (1936); **107**, 11 (1936).

leicht oxydierbaren teilweise zerstört. Außerdem wird in der Mehrzahl der Fälle die kompakte Substanz fein verteilt und löslich gemacht. Diese Vorarbeit bildet die notwendige Bedingung für eine gefahrlose Behandlung durch Überchlorsäure[1]).

Da die Wirkung der Überchlorsäure erst bei 160° beginnt, also bei einer Temperatur, bei der die Salpetersäure vollständig überdestilliert ist, so liegt nun ein System vor, das aus der Mischung eines kräftigen Oxydationsmittels und der organischen Substanz besteht. Dieses System könnte explosionsartig wirken, wenn es nicht in einem indifferenten Milieu gelöst wäre. In dem Fall der Salpeter-Überchlorsäure wird dieses Milieu durch die Überchlorsäure selbst gebildet, die man im Überschuß gebrauchen muß, so daß der überschüssige Teil als Lösungsmittel für diejenige Menge dient, die der Oxydation direkt unterworfen ist. Diese Auflösung schützt das System vor einem zu schnellen Steigen der Temperatur und auf diese Weise wird ein zu schneller Reaktionsgang vermieden.

Bei der Behandlung durch Salpeter-Schwefel-Überchlorsäure, die besonders für das Studium größerer Mengen organischer Substanzen oder solcher, die durch Salpetersäure schwierig angegriffen werden (Fettsäure, Paraffine[2]), usw. geeignet ist, wird die Substanz nach der Vorbehandlung mit Salpetersäure mit Schwefelsäure vermischt; daraufhin wird die Mischung bis auf 160—180° erhitzt und dann wird Überchlorsäure (rein oder in Mischung mit Salpetersäure) in kleinen Anteilen zugegeben. Die Säure wirkt langsam und jeder Anteil oxydiert nur einen kleinen Teil des Systems. Die entwickelte Temperatur verteilt sich gleichmäßig in der durch die Schwefelsäure verflüssigten und gelösten Masse, so daß auf diese Weise für ein langsames Steigen der Temperatur gesorgt wird.

Die Temperatur spielt tatsächlich eine entscheidende Rolle bei der Zerstörung der organischen Substanzen durch Überchlorsäure. Es genügt, durch einen Strahl aus der Spritzflasche die zu lebhaft reagierende Mischung oder sogar nur deren Behälter abzukühlen, um die Reaktion

[1]) Nur im Falle der Stickstoffbestimmung unterläßt man die Behandlung mit Salpetersäure. Man arbeitet dann mit kleinen Substanzmengen (0,2 bis 0,5 *g*); nach einer Vorbehandlung mit Schwefelsäure wird die Überchlorsäure tropfenweise zugegeben. — [2]) Es ist gefährlich, Substanzen, die mit Überchlorsäure nicht mischbar sind, mit Salpeter-Überchlorsäure zu behandeln. Die Reaktion bleibt nun auf die Trennungsoberfläche der organischen Substanzen und der oxydierenden Mischung beschränkt, die Temperatur steigt zu schnell, die Behandlung kann explosionsartig verlaufen. Ich habe schon auf die Gefahr aufmerksam gemacht, die bei der Zerstörung größerer Fettmengen durch Salpeter-Überchlorsäure entstehen kann. Auf dieselbe Gefahr weist neuerdings V. Zahn hin [Ind. Eng. Chem. News Edition 15, 214 (1937)].

vollständig zu unterbrechen. Dieses äußerst wichtige Mittel des Eingreifens ermöglichte es meinen Mitarbeitern und mir, unsere Untersuchungen erfolgreich durchzuführen und durch eine kleine Zahl wohl charakterisierter Explosionen eine ziemlich ausgedehnte Kenntnis derjenigen Bedingungen zu erwerben, die für die Reaktion ungünstig sind, denn es war nötig, die Unfälle der Beobachtung zugänglich zu machen, um die Bedingungen ihrer Entstehung kennen zu lernen und auf diese Weise die für die Reaktion günstigeren aufzufinden.

Bei der Zerstörung der organischen Substanzen durch Überchlorsäure sind folgende Phasen zu beobachten:

1. Primäres Aufschließen durch Salpetersäure, um den größten Teil der besonders leicht oxydierbaren Substanzen zu zerstören; 2. Auflösen in einem inerten Milieu; als solches dient ein größerer Überschuß an Überchlorsäure in dem Reaktionsgemisch Salpeter-Überchlorsäure oder eine mäßige Menge an Schwefelsäure bei der Anwendung von Schwefel-Salpeter-Überchlorsäure.

Die Gültigkeit dieser praktischen Vorschriften wurde bestätigt bei den vielen Tausenden von Zerstörungen organischer Körper, die ich im Laufe eines Jahrzehntes durchführte oder durchführen ließ. Ebenso spricht für diese Auffassungen ein Dutzend Unfälle, die ich beobachtete oder studierte. Alle diese Unfälle ereigneten sich bei Untersuchungen, die von Mitarbeitern ausgeführt wurden, die sich der Gefahr durchaus bewußt waren oder bei nicht beachteten Abänderungen, die von weniger erfahrenen Mitarbeitern vorgenommen wurden. Die Gültigkeit dieser Vorschrift wird ebenfalls bestätigt durch die Begleitumstände der Unfälle, die von E. Deiß[1]), O. Hackl[2]), J. Meyer und W. Spormann[3]) erwähnt wurden[4]).

Ich behaupte daher, daß es durchaus möglich ist, Überchlorsäure zur Zerstörung organischer Substanzen zu gebrauchen, daß aber noch mehr als früher auf einer exakten Ausführung der beschriebenen Methoden bestanden werden muß. Der Analytiker muß sich der Gefahr bewußt sein, die bei einer auch sehr geringen Abweichung von den Vorschriften entstehen kann; dasselbe gilt für den Gebrauch anderer Reagenzien.

Eine gewisse Gefahr liegt in der scheinbaren Sicherheit, die diese Methoden dem Chemiker geben, der einige Dutzend oder Hunderte von Zerstörungen ohne irgendwelche Schwierigkeiten durchgeführt hat.

---

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 8 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **107**, 385 (1936). — [3]) Diese Ztschrft. **107**, 387 (1936). — [4]) Mein Mitarbeiter A. Vialard-Goudou [Compt. rend. **203**, 565 (1936)] hat die Wirkung der Überchlorsäure auf Methyl- und Äthylalkohol studiert und dabei ernste Explosionen beobachtet.

Dieser Chemiker kann im Laufe der Zeit vergessen, daß Überchlorsäure gefährliche Unfälle verursachen kann, wenn sie unter anderen Bedingungen gebraucht wird. Kommt er in die Versuchung, die Bedingungen zu ändern, und wendet er dabei nicht die größte Vorsicht an, so kann das System gefährlich werden.

Die Verfasser, wie Deiß, Hackl, Meyer und Spormann, Zahn, die uns auf die Bedingungen der gefährlichen oder gefahrlosen Handhabung der Überchlorsäure aufmerksam gemacht haben, verdienen deswegen unsere besondere Anerkennung.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Klockmann.

Potentiometrische p_H-Bestimmung. *Allgemeine Meßtechnik; Schaltungen.* Zur experimentellen Ausschaltung des Temperatur einflusses bei p_H-Bestimmungen nach dem Kompensations verfahren verlängert W. Kordatzki[1]) den in p_H geeichten Potentialgefällsdraht (B in Abb. 1) beiderseits durch je einen veränderlichen

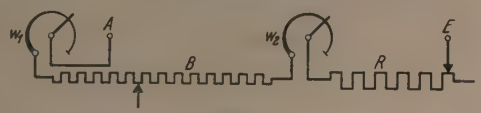


Abb. 1.

Widerstand [W_1 und W_2[2])]. Hierdurch wird erreicht, daß jedes von der Meßkette gelieferte Potential (räumlich betrachtet ein Teilabschnitt der gesamten Gefällsstrecke) sowohl in seiner Lage als auch in seiner Ausdehnung gegenüber der p_H-Skala verändert werden kann, während die Skala selbst und der ihr entsprechende Teil des Meßdrahtes in ihrer gegenseitigen Koinzidenz verbleiben. Es kann, anders ausgedrückt, einmal das Potential 0 mVolt der Meßkette (der Eichungsnullpunkt!) auf verschiedene p_H-Werte verlegt, d. h. es kann diejenige Verschiebung ausgeglichen werden, die auf die Temperaturkoeffizienten der Halbelemente der Elektrodenkette zurückgeht. Es kann außerdem durch die veränderliche Gesamtlänge des Gefällsdrahtes auch die der Nernstformel entsprechende Temperaturabhängigkeit kompensiert werden, gemäß der z. B. einer p_H-Einheit bei 15° ein Potentialunterschied von 57,1 mVolt, bei 20° ein solcher von 58,1 mVolt, bei 25° eine Spanne von 59,1 mVolt entspricht. Bei der Anordnung von Kordatzki sind beide Zusatzwiderstände durch eine gemeinsame Einstellvorrichtung

[1]) D.R.P. 638903. — [2]) Der Widerstand R dient lediglich zum Einregulieren eines bestimmten Spannungsabfalls.

— verbundene Abgriffe auf ein und derselben Achse — gleichzeitig zu variieren. Wesentlich ist, daß die Widerstände in ihrem Verhältnis zueinander und gegenüber dem Gefällsdraht so bemessen sind, daß bei jeder Stellung der Abgriffe beide Temperatureinflüsse gleichmäßig ausgeglichen werden. Es bedarf also für W_1 und W_2 nur einer gemeinsamen Skala, die bereits in Temperaturgraden geeicht sein kann, und es genügt eine Einstellung der Meßtemperatur an dieser Skala, um mittels der Teilung des Gefällsdrahts stets temperaturrichtige p_H-Werte zu erhalten. (Eine bestimmte Elektrodenkombination ist natürlich immer Voraussetzung.)

In einem Zusatzpatent des gleichen Verfassers[1]) wird dieses Prinzip der unmittelbaren Temperaturkorrektur auf anzeigende Meßinstrumente (Millivolt-, Milliampèremeter) übertragen, so weit sie in Kompensationsschaltungen Verwendung finden. Auch hier kann die Skala wegen der Temperatureinflüsse auf die Potentialbildung nicht ohne weiteres in p_H-Einheiten statt in mVolt (Milliampère) geeicht werden. Die Schwierigkeiten lassen sich jedoch in entsprechender Weise wie beim Hauptpatent beheben, und zwar hier durch eine veränderliche Nulleinstellung des Anzeige-Instrumentes in Verbindung mit einem geeigneten, verstellbaren Zusatzwiderstand. Die ebenfalls bereits mit Temperatureinteilung versehenen Einstellvorrichtungen sind wieder so gekuppelt, daß beim Einstellen des Meßinstrumentes auf eine bestimmte Temperaturmarke auch der Zusatzwiderstand den für die betreffende Temperatur erforderlichen Wert annimmt.

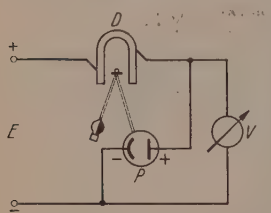


Abb. 2.

Zur kontinuierlichen p_H-Messung finden vorwiegend Elektronenröhrengeräte Verwendung, mit denen die mittels der Wasserstoff-, Chinhydron- oder Antimonelektrode erhaltenen Potentialdifferenzen zur unmittelbaren Ablesung an Zeigerinstrumenten verstärkt werden. Einen andersartigen Weg der direkten Ablesung schlägt P. Wulff[2]) ein (Abb. 2). Hier ist dem zu messenden Potential E ein Photoelement P entgegengeschaltet, und zwar über ein Drehspulinstrument D. Die Photozelle liefert ihrerseits den Strom zur Betätigung des Millivoltmeters V. Sie wird durch den Spiegel des Drehspulinstrumentes beleuchtet, wobei die Anordnung getroffen ist, daß sich die Lichtstärke so lange erhöht, bis die Spannung des Photoelements mit der zu messenden Spannung E gerade übereinstimmt. Somit liefert das Instrument V die gesuchte Spannung E, ohne daß der Meßkette selbst merklich Strom entnommen wird.

In dem Bestreben, die übliche Kalomel-Elektrode durch eine möglichst leicht herzustellende, gut reproduzierbare andere Elektrode zu

[1]) D.R.P. 640601; Zusatz zu D.R.P. 638903. — [2]) Physik. Ztschrft. **37**, 269 (1936); siehe hierzu auch F. Tödt, Chem. Fabrik **10**, 122 (1937).

ersetzen, haben V. Schomaker und D. J. Brown[1]) eine neuartige Standard-Chinhydron-Elektrode entwickelt. Der Aufbau einer solchen Elektrode ist denkbar einfach. Es ist hierzu nur erforderlich, ein nach J. L. R. Morgan, O. M. Lammert und Margaret A. Campbell[2]) behandeltes Platinblech in eine bei 0° gesättigte Kaliumtetraoxalatlösung eintauchen zu lassen. Dieses Halbelement ergibt, gegen die Wasserstoffelektrode gemessen, ein auf weniger als 0,1 mVolt reproduzierbares Potential von 611,9 mVolt bei 0°, 595,95 mVolt bei 25° und 585,4 mVolt bei 35°. (Als absolutes Elektrodenpotential werden die Werte 605,26, 596,96, 594,03 mVolt angegeben.) Der Temperaturkoeffizient beträgt also etwa 1 mVolt/Grad, auf die Wasserstoff-Elektrode bezogen (absolut: etwa 0,3 mVolt/Grad). Zum Ansetzen der Tetraoxalatlösung ist gewöhnliches destilliertes Wasser zu verwenden; als Tetraoxalat kann jedes reine Präparat dienen, ohne daß ein nochmaliges Umkrystallisieren erforderlich ist. Man setzt eine bei Zimmertemperatur nahezu gesättigte Lösung an, stellt diese dann in ein Eisbad, in dem sie unter kräftigem Rühren 2—3 Stdn. verbleibt, und dekantiert die Flüssigkeit durch ein mit gut gewaschener Baumwolle verstopftes Glasrohr. Die so erhaltene Tetraoxalatlösung ist zum endgültigen Gebrauch nur noch mit Chinhydron zu sättigen.

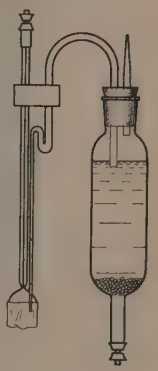


Abb. 3.

O. Redlich und W. Stricks[3]) geben als Bezugselektrode der Chlorsilberelektrode den Vorzug und weisen darauf hin, daß diese mindestens ebenso zuverlässig ist wie die üblicherweise verwendete Kalomelelektrode. Als besondere Annehmlichkeit wird ihre bequeme Handhabung betont.

Ein Kaliumchlorid-Agarheber für Bodenmessungen, der gegenüber der üblichen ∩-Form Vorteile bieten soll, wird von I. M. Robertson[4]) beschrieben. Er ist in der in Abb. 3 wiedergegebenen Form aus einem am Ende capillar ausgezogenen Rohr herzustellen. Die Füllung erfolgt durch Einsaugen der Agarlösung in das weite Rohrende. Die doppelte Rohrkrümmung soll verhindern, daß Agar-Gel während des Gebrauchs aus dem Heberrohr ausfließt oder herausgedrückt wird. Außerdem kann das capillare Ende von Zeit zu Zeit stückweise abgebrochen werden, um eine neue Berührungsfläche zu schaffen. Durch den Verschlußstopfen der Kalomelelektrode ist zweckmäßig noch ein Capillarröhrchen geführt, um während des Einsetzens des Stopfens keinen Überdruck im Innern entstehen zu lassen. Dieses Röhrchen wird dann später an seiner Spitze abgeschmolzen.

Über die Durchführung regelrechter Massen-p_H-Bestimmungen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 34 (1937). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 454, 597 (1931); **54**, 910 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 38 (1934). — [3]) Österr. Chem. Ztg. **40**, 26 (1937). — [4]) Analyst **61**, 687 (1936).

auf elektrometrischem Wege berichtet H. Riehm[1]), der bei Verwendung eines besonders hierfür gebauten Potentiometergerätes eine Tagesleistung von nicht weniger als 3000 Messungen (an Bodenproben) erzielt. Apparativ wird dies dadurch ermöglicht, daß 20 Chinhydronelektroden in zwei Wechselserien zu je 10 Stück so angeordnet sind, daß die p_H-Werte durch einfaches Drehen einer Kurbel kontinuierlich abgelesen werden können, während die Ein- und Ausschaltung des Galvanometers gleichzeitig durch Fußkontakte erfolgt. Daß eine solche Meßgeschwindigkeit mindestens z. T. auf Kosten der Genauigkeit erreicht wird, kann nicht wundernehmen. Ausführliche Angaben über technische Einzelheiten finden sich in der Originalarbeit.

Elektroden. Eine stattliche Zahl von Veröffentlichungen über die Glaselektrode beweist das wachsende Interesse, das gerade diese [nach L. G. Groves[2]) in absehbarer Zeit bevorzugte] Elektrodenform für die verschiedensten Anwendungsgebiete findet.

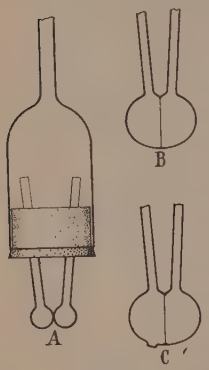


Abb. 4.

H. Mouquin und R. L. Garman[3]) berichten über einen Glaselektrodentyp, dessen besonders niedriger Widerstand ein Messen auch mit Galvanometern mittlerer Empfindlichkeit gestattet. Die Ohmzahl dieser Elektrode wird mit dem äußerst niedrigen Wert von nur 10^4—10^5 angegeben; im Gegensatz zu anderen niedrigohmigen Typen erleidet hier die mechanische Festigkeit des Elektrodenkörpers keine Einbuße. Als Baustoff dient Corning-Glas Nr. 015. Die Herstellung, die keine Schwierigkeiten bieten soll, wird wie folgt beschrieben (vergl. hierzu Abb. 4, A—C): 2 Glasrohre von etwa 10 *cm* Länge werden je am einen Ende zu einer starkwandigen Kugel von etwa dem doppelten Rohrdurchmesser ausgeblasen und mittels eines zweifach durchbohrten Stopfens in der in Abb. 4, A angedeuteten Weise in einem Vorstoß befestigt. Es ist mit Hilfe dieser Vorrichtung möglich, in beide Rohre gleichzeitig und gleichmäßig zu blasen. Die beiden Kugeln werden nun so gleichmäßig wie möglich erhitzt, wobei man sie sich berühren und in einem Punkt zusammenfließen läßt. Durch geeignetes Einblasen gelingt es jetzt, den Berührungspunkt zu einer Membran auszudehnen, so daß das Gebilde die in Abb. 4, B wiedergegebene Form annimmt. Bei richtigem Blasen zeigt die Glashaut gegen die Mitte zu einige schwach gefärbte Interferenzringe. Ein grauer oder schwarzer Fleck an dieser Stelle läßt erkennen, daß zu lange, eine starke Ausweitung der gesamten Kugel, daß zu kräftig geblasen wurde. In diesen beiden Fällen erweist sich die Elektrode als sehr zerbrechlich. (Die Verfasser empfehlen, einen Vorversuch mit gewöhnlichem Glas anzustellen.) Während die Glas-

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **44**, 84 (1936). — [2]) Journ. Scient. Instrum. **13**, 209 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1582 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 287 (1937).

kugel noch heiß und in dem Vorstoß befestigt ist, wird mittels einer kleinen Stichflamme an der Unterseite der einen Halbkugel ein kleines Loch geblasen, das in Abb. 4, C (S. 20) dargestellt ist. Es ist darauf zu achten, daß dieses Loch nicht zu nahe an der Membran liegt. — Bezüglich technischer Einzelheiten wird darauf hingewiesen, daß von dem leicht krystallisierenden 015-Glas nur neue Rohre verwendet werden sollen und das Erhitzen beim Blasen nicht zu oft wiederholt werden darf. Wenn die Elektrodenhälften beim Abkühlen Neigung zeigen, auseinander zu platzen, sollen sie in einem größerem Winkel zueinander eingespannt werden, wodurch die Glashaut weiter von den Ansatzrohren entfernt zu liegen kommt. Die Außenseite der Elektrode kann einen leichten Paraffinüberzug erhalten. — *Handhabung:* Die Elektrode verbleibt zum Gebrauch zweckmäßig in dem bei ihrer Herstellung verwendeten Stopfen, mit dem sie bequem eingeklammert werden kann. Die nicht gelochte Halbkugel wird mit Vergleichslösung gefüllt. Die Elektrode wird in die zu messende Flüssigkeit getaucht, die damit in die Öffnung der anderen Halbkugel eindringt und die Glasmembran auf dieser Seite bespült. Als Ableitungselektroden verwenden die Verfasser beiderseitig je eine gesättigte Kalomelelektrode. Zur Aufbewahrung der Glaselektrode dient die gleiche Lösung, die in der einen Halbkugel als Bezugsflüssigkeit benutzt wird.

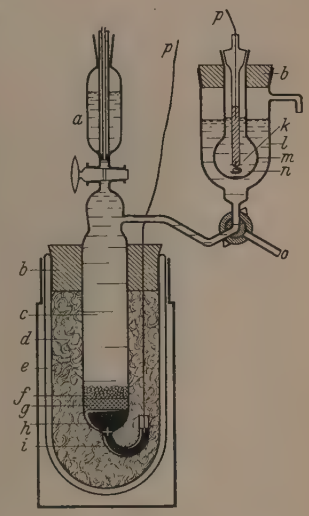


Abb. 5.

a = Vorratsgefäß mit gesättigter KCl-Lösung
b = Gummistopfen
c = gesättigte KCl-Lösung
d = Baumwollfüllung
e = Dewar-Gefäß
f = KCl-Krystalle
g = $HgCl_2$
h, i = Quecksilber
k = „innere" Kalomelelektrode
l = unbekannte Lösung
m = Glasmembran
n = 0,1 n-Salzsäure
o = Abfluß
p = Stromzuführung.

Die in der Abbildung 5 wiedergegebene Apparatform von B. Wingfield und S. F. Acree[1]) ist im Regelfall für Flüssigkeitsmengen von etwa 20 *ccm* gedacht (wobei die Verfasser sich eines vom „Bureau of Standards" entwickelten Potentiometers mit empfindlichem, geerdetem und abgeschirmtem Galvanometer bedienen). Bei Verwendung einer kleineren Glaselektrode und eines Vakuumröhren-Potentiometers können auch Proben bis herunter zu 1 *ccm* bestimmt werden. Wingfield und Acree betonen bei dieser Bauart besonders die bequeme Handhabung des Apparats, bei der auch das lästige Kriechen und Eindunsten der Kaliumchloridlösung eingeschränkt ist. Meßgefäß und Glaselektrodenkugel sind mittels des Dreiwegehahnes sehr leicht zu spülen, besonders wenn die Glaselektrode nicht, wie in der Abb. 5 angegeben, mit Hilfe

[1]) Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. **31**, 403 (1936).

eines Gummistopfens, sondern getrennt eingeklammert wird. Die Verbindung zwischen der Kaliumchloridlösung der Kalomelbezugselektrode und der zu messenden Lösung erfolgt direkt innerhalb des Dreiwegehahnes, wobei die aus der Abb. 5 (S. 21) ersichtliche Biegung des Verbindungsrohres verhindern soll, daß sich eine spezifisch schwerere Probeflüssigkeit mit der Kaliumchloridlösung mischt. Um, etwa beim Wechseln der Probe, eine frische Flüssigkeitsverbindung herzustellen, genügt es, ein Capillarröhrchen, das im Kaliumchlorid-Vorratsgefäß der Kalomelelektrode eingesetzt ist, leicht zu lüften und wieder festzudrücken, wodurch sich sehr kleine Flüssigkeitsmengen zur Füllung der Hahnbohrung abmessen lassen. Getrennte Befestigung von Glas- und Kalomelbezugselektrode, und zwar an isolierenden Glas-, Hartgummi- oder Bakelitgestellen, bietet nicht nur den Vorteil bequemer Reinigung, sondern vermindert auch die elektrischen Verluste.

Besonderer Erwähnung bedarf, daß die Kalomelbezugselektrode zum Schutz gegen Temperaturschwankungen in einem mit Baumwolle gefüllten Dewargefäß befestigt ist. Sondermessungen der Verfasser haben nämlich ergeben, daß nicht nur die Temperaturänderungen selbst das Potential recht merklich beeinflussen können (8,4 Grad beispielsweise um 2,1 mVolt = 0,04 p_H), sondern daß überdies während der Temperaturänderung das Potential meßbar nachhinkt [in den vorliegenden Versuchen bis zu 0,5 mVolt[1])], wodurch für genaueste Bestimmungen eine weitere Fehlerquelle gegeben ist. Der Wärmeschutz der Bezugselektrode kann freilich nicht die Fehler ausschalten, die durch Temperatureinflüsse auf die Glas- und auf die „innere" Kalomelelektrode entstehen. Wingfield und Acree schätzen aus diesem Grunde die wahre Genauigkeit einer Bestimmung nicht höher als 0,04—0,07 p_H, selbst dann nicht, wenn auf 0,01 p_H genau abgelesen wird. Absolute Genauigkeiten von 0,01 p_H halten die Verfasser nur bei mehrstündiger Temperaturkonstanz innerhalb 1° für möglich.

Über günstige Erfahrungen bei Potentialmessungen mit der Glaselektrode berichten auch J. J. Carlberg[2]) und E. Wengel[3]). Carlberg arbeitet nach der Elektronenröhrenmethode. Das Elektrodenpotential und die am Kompensationsapparat abgegriffene Spannung werden an die Gitter einer Zwillingsröhre angelegt. Gleiche Spannung an beiden Gittern bedingt gleiche Anodenströme und damit Stromlosigkeit des die beiden Anodenableitungen verbindenden Galvanometers. (Einzelheiten über Herstellung und Handhabung der Elektrode im Original.) — Die Arbeit von E. Wengel enthält genaue Angaben über die Ergänzung eines im Handel befindlichen Potentiometergeräts durch ein zusätzliches, genügend empfindliches Spiegelgalvanometer, weiterhin Einzelheiten über den Gang der Messungen und die Eichung der Elektroden. R. Klockmann.

[1]) Ursache: eine Verzögerung in der Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts. — [2]) Maataloustieteellinen Aikakauskirja, Helsinki, **8**, 155 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4240 (1936). — [3]) Technik Ind. u. Schwz. Chem. Ztg. **19**, 187 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4146 (1936).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von
H. Hölemann.

Blei. S. N. Roy[1]) verwendet neuerdings Natriumcarbonat, um Blei titrimetrisch nach K. Fajans zu bestimmen. Wie bei der früher von dem gleichen Verfasser angegebenen Sulfatmethode[2]) muß etwa vorhandene Säure auf dem Wasserbad abgedampft werden. Man darf nicht mit Ammoniak neutralisieren. Nachdem man den Rückstand in Wasser gelöst hat, gibt man einen gemessenen Überschuß von eingestellter Natriumcarbonatlösung und wie bei der Sulfatmethode 2—3 Tropfen einer 0,2%igen Natriumfluoresceinlösung zu. Dann titriert man mit einer eingestellten Bleinitratlösung und schüttelt dabei gut um. Im Endpunkt schlägt die Farbe von Grünlichgelb nach Gelblichrot um. 0,05 n-Lösungen geben die besten Werte. In noch verdünnteren Lösungen (0,03—0,015 n) ist der Farbumschlag nicht mehr so scharf. — Die Verfahren von R. M. Lilly[3]) beruhen darauf, daß man das Blei-Ion als Bleichromat ausfällt und den Chromatgehalt des Niederschlags mit Hilfe eines Redoxindikators titrimetrisch ermittelt. Um das Blei in Plumbitlösungen zu bestimmen, setzt der Verfasser 10 *ccm* 2%ige Natriumsulfidlösung zu, läßt den Niederschlag absitzen und dekantiert. Dann löst er ihn in 3 n-kochender Salpetersäure, neutralisiert mit Ammoniak (5—7,5 n), fällt die Chromate mit 5%iger Kaliumdichromatlösung, gießt die Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag aus. Nachdem er das Chromat in 5—7,5 n-Salzsäure gelöst hat, setzt er 25 *ccm* 0,1 n-Ferroammonsulfatlösung, 10 *ccm* Phosphorsäure und 6 Tropfen Natriumdiphenylaminsulfat-Lösung zu. Wenn man nun das überschüssige zweiwertige Eisen mit 0,1 n-Kaliumdichromatlösung zurücktitriert, schlägt die Farbe am Endpunkt von hellem Gelbgrün nach tiefem Purpurrot um. An Stelle des erwähnten Indikators kann man auch Ferro-o-phenanthrolin benutzen. Die Arbeitsweise ist dann ähnlich.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung von Blei in Zinnlegierungen kommt es darauf an, wieviel Blei von der Metazinnsäure zurückgehalten wird. A. G. Bossin und M. M. Shilkina[4]) haben diese Frage vom kolloidchemischen Standpunkt aus untersucht und gefunden, daß die Metazinnsäure, die beim Lösen in Salpetersäure entsteht, stets Blei zurückhält. Es ist um so mehr Blei adsorbiert, je weniger Blei im Verhältnis zum Zinn in der Legierung vorhanden ist. Deshalb soll man zinnreiche und bleiarme Legierungen nicht in Salpetersäure allein lösen. Wenn man Legierungen mit dem gleichen Zinngehalt hat, dann wird die adsorbierte Bleimenge durch die Freundlichsche Formel bestimmt.

Um Blei aus Nahrungsmitteln oder biologischem Material abzutrennen, haben N. L. Allport und G. H. Skrimshire[5]) die Proben mit

[1]) Journ. Indian Chem. Soc. **13**, 40 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2182 (1936). — [2]) Journ. Indian Chem. Soc. **12**, 584 (1935); vergl. diese Ztschrft. **110**, 206 (1937). — [3]) Refiner natur. Gasoline Manufacturer **14**, 473 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4648 (1936). — [4]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1287 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1319 (1936). — [5]) Analyst **57**, 440 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 383 (1935).

Schwefelsäure und Salpetersäure oxydiert, das Blei mit Diphenylthiocarbazon und Chloroform ausgezogen und colorimetriert. Beim Vergleichen der Färbungen stößt man häufig auf Schwierigkeiten, die nach der Ansicht von G. R. Lynch, R. H. Slatter und T. G. Osler[1]) wahrscheinlich durch einen gefärbten Nitrokörper verursacht werden. Weil diese Verfasser keine Abhilfe fanden, hat sich D. C. Garratt[2]) erneut mit der Frage beschäftigt und schlägt folgende Arbeitsweise vor: Nachdem man das Blei mit Diphenylthiocarbazon und Chloroform ausgezogen hat, dampft man das Chloroform ab, gibt 2 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und erwärmt den Rückstand einige Minuten auf dem Wasserbad, damit die organischen Stoffe zerstört werden. Danach versetzt man mit 10 *ccm* Wasserstoffperoxyd (6%ig) und erhitzt stärker, bis Schwefelsäurenebel auftreten. Schließlich fügt man 2 *g* Ammoniumpersulfat hinzu und erhitzt noch ½ Stde. auf einem Asbestnetz über einem Bunsenbrenner. So erhält man eine farblose Lösung, die sich auch nicht gelb färbt, wenn man Ammoniak zusetzt.

W. A. Unkowskaja[3]) schließt Erze mit kochender konz. Salpetersäure (D 1,4) auf, verdünnt die Lösungen so, daß 100 *ccm* noch 20 *ccm* Salpetersäure enthalten, und scheidet das vorhandene Blei als Dioxyd auf einer Netzanode ab, ohne mit der Spiralkathode zu rühren. Dieses Verfahren liefert nur rohe Werte. Will man genauere Ergebnisse, dann muß man Blei als Sulfat von den störenden Begleitern Mangan, Silber, Wismut, Kalium, Natrium, Aluminium, Chrom, Eisen, Kobalt, Zink, Antimon, Quecksilber, Arsen, Selen und Phosphor als Sulfat abtrennen. Das Filter mit dem ausgewaschenen Bleisulfat behandelt man mit Salpetersäure, um es zu zerstören, läßt dann konz. Ammoniak 5—10 min einwirken, neutralisiert, setzt wieder auf je 80 *ccm* Lösung 20 *ccm* konz. Salpetersäure hinzu und elektrolysiert.

Nachdem A. Jílek und J. Kot'a früher beschrieben haben, wie man Blei von Silber[4]) und von Quecksilber[5]) trennen kann, haben A. Jílek, J. Kot'a und J. Vřešťál[6]) neuerdings die Bedingungen angegeben, unter denen man Blei neben Kupfer, Kobalt, Nickel und Cadmium mit Kohlensäure ausfällen kann. Die Lösungen dürfen auch Alkalinitrate, aber keine anderen Anionen und von jedem der angeführten Kationen in 50 *ccm* nicht mehr als 0,2 *g* enthalten. Ist Kupfer zugegen, dann wird die fast neutrale Lösung mit Pyridin (1:10) so weit alkalisch gemacht, daß sie lasurblau ist. Man gibt 15 *ccm* Pyridin zu und verdünnt mit Wasser auf etwa 100 *ccm*; sodann leitet man 5 min Kohlendioxyd ein, das mit Silbernitratlösung gewaschen ist. Dann setzt man 2 *ccm* Ammoniumhydroxyd zu und leitet weiter 40 min Kohlendioxyd ein. Der Niederschlag wird

---

[1]) Analyst **59**, 787 (1934); vergl. diese Ztschrft. **107**, 299 (1936). — [2]) Analyst **60**, 817 (1935). — [3]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 716 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4188 (1936). — [4]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**, 396 (1933); vergl. diese Ztschrft. **110**, 208 (1937). — [5]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 101 (1934); vergl. diese Ztschrft. **106**, 207 (1936). — [6]) Chem. Listy Vědu Prümysl **29**, 299 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4472 (1936).

in einen Porzellanfiltertiegel A_1 abfiltriert und mit folgender Waschflüssigkeit behandelt: Man sättigt ein Gemisch von 90 *ccm* Wasser, 4 *ccm* 96%igem Alkohol, 4 *ccm* Pyridin (1:10) und 2 *ccm* konz. Ammoniak mit Kohlensäure. Das Bleicarbonat kann entweder bei 120° getrocknet ($Pb:PbCO_3 = 0{,}7754$) oder aber durch Glühen in Bleioxyd ($Pb:PbO = 0{,}9283$) übergeführt werden. Im Filtrat vertreibt man das Pyridin und kann Kupfer elektrolytisch bestimmen. Um Blei von Nickel, Kobalt oder Cadmium zu trennen, verfährt man in ähnlicher Weise; jedoch unterläßt man es bei diesen Trennungen, Ammoniak beim Einleiten der Waschflüssigkeit zuzusetzen. H. Hölemann.

Quecksilber. Um QuecksilberII-jodid in gut filtrierbarer Form zu erhalten, fällt P. G. Paternosto[1]) eine etwa 0,02 n-Lösung von QuecksilberII-chlorid in der Siedehitze mit Kaliumjodid und läßt 24 Stdn. absitzen. M. Stschigol[2]) hat festgestellt, daß Quecksilber, QuecksilberI-oxyd und QuecksilberII-amidochlorid entstehen, wenn Kalomel mit Ammoniak behandelt wird. Er stellt dafür folgende Reaktionsgleichung auf:

$$2\,Hg_2Cl_2 + 4\,NH_4OH = Hg + Hg_2O + HgNH_2Cl + 3\,H_2O + 3\,NH_4Cl.$$

In der Wärme zerfällt das QuecksilberI-oxyd in Quecksilber und QuecksilberII-oxyd. Diese Auffassung von der Natur des schwarzen Präzipitats widerspricht den neuen Befunden von Ellen Gleditsch und Th. F. Egidius[3]). Diese Forscher haben als Zwischenprodukt das Amidochlorid des einwertigen Quecksilbers röntgenographisch nachgewiesen und gezeigt, daß es in Quecksilber und QuecksilberII-amidochlorid zerfällt. Stschigol will die Menge Chlor-Ionen bestimmen, die gemäß seiner Annahme gebildet wird, und daraus den Gehalt an Kalomel bezw. Quecksilber ermitteln. Er erwärmt zu diesem Zweck 0,3—0,4 *g* Hg_2Cl_2 mit 25—40 *ccm* 3 n-Ammoniaklösung, schüttelt um und filtriert ab. Nachdem er gründlich ausgewaschen hat, säuert er das Filtrat mit Salpetersäure schwach an, setzt EisenIII-rhodanid als Indikator hinzu und titriert mit 0,1 n-QuecksilberI-nitratlösung, bis die Farbe verschwunden ist. Dieses Verfahren will der Verfasser auch anwenden, um den Gehalt an Chlor-Ionen in einer Lösung zu ermitteln. Man fällt die Chlor-Ionen mit QuecksilberI-nitrat aus und bestimmt die gebildete Menge Kalomel wie eben beschrieben. Um das Quecksilber zu bestimmen, kann man auch den grauschwarzen Niederschlag auswaschen und dann 5 min mit 30 *ccm* Essigsäure (30%) auskochen. Dabei soll das metallische Quecksilber nicht angegriffen werden (vergl. die entgegengesetzten Erfahrungen von E. Gleditsch und Th. F. Egidius, a. a. O. S. 268). Man filtriert es ab, löst in 10 *ccm* heißer konz. Salpetersäure, zerstört die Stickoxyde mit Kaliumpermanganat und titriert das QuecksilberII-Ion in bekannter Weise mit einer Rhodanidlösung. Diese Arbeitsweise läßt sich sinngemäß auf die Aufgabe anwenden, daß man Queck-

[1]) Rev. Fac. Cienc. quim. (La Plata) **10**, 11 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II. 3451 (1936). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **18**, 149 (1936). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **226**, 265; **228**, 249 (1936).

silberII-chlorid zu analysieren hat. In diesem Fall entstehen Ammoniumchlorid und QuecksilberII-amidochlorid gemäß der Gleichung

$$HgCl_2 + 2\,NH_3 = NH_4Cl + HgNH_2Cl.$$

Für den mikrochemischen Nachweis des Quecksilbers als Zinkdoppelrhodanid sind die Beobachtungen von B. V. J. Cuvelier und F. Bosch[1]) über die Löslichkeitsverhältnisse wichtig. In Lösungen, die Natriumchlorid, -bromid oder -jodid enthalten, ist das Doppelrhodanid um so mehr löslich, je höher die Halogenidkonzentration ist. Auch Natriumsulfat erhöht die Löslichkeit; Natriumnitrat verändert sie dagegen nicht. Man kann also das Quecksilber als Zinkquecksilberrhodanid auch dann vollständig ausfällen, wenn es ursprünglich als Nitrat vorgelegen hat.

H. Hölemann.

Mangan. L. J. Wood und C. W. Fleetwood[2]) benutzen das Natriumparaperjodat, das G. Gutzeit[3]) für die colorimetrische Bestimmung von kleinen Manganmengen vorgeschlagen hat, um Mangan im üblichen Gang der qualitativen Analyse aufzufinden. Nachdem man die Sulfide der Schwefelammoniumgruppe gefällt und das Nickel- und Kobaltsulfid in der gebräuchlichen Weise abgetrennt hat, fällt man die erhaltene Lösung mit Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd. Man löst den Niederschlag mit einem Rührer in 2 *ccm* konz. Schwefelsäure, gießt den größten Teil der erhaltenen Lösung ab, kühlt den Rest im Gefäß gut und versetzt mit 5–10 *ccm* Perjodatlösung (1,2 *g* Natriumperjodat, gelöst in 60 *ccm* konz. Schwefelsäure, aufgefüllt mit Wasser zu 1 *l*). Man erhitzt zum Sieden und beobachtet die Permanganatfärbung, wenn Mangan zugegen ist. Damit man nicht durch Trübungen getäuscht wird, soll man nie zu viel von dem manganhaltigen Niederschlag anwenden. Wenn die ursprüngliche Analysenlösung 10 *mg* Mangan/*l* enthält, bekommt man noch mit Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd einen Niederschlag, der nach dem beschriebenen Verfahren eine positive Permanganatreaktion liefert. Nur wenn man Kobalt nicht sorgfältig entfernt hat, können Täuschungen entstehen. Man kann aber dadurch Klarheit schaffen, daß man die Sulfide von Kobalt und Nickel nochmals abtrennt.

G. Denigès[4]) benutzt für Perlenreaktionen auf Mangan ein besonders vorbereitetes Kaliumchlorat. Er tränkt entweder 0,2—0,25 *g* Kaliumchlorat mit 1—2 Tropfen Natronlauge oder 10 *g* Kaliumchlorat mit 2 *ccm* Lauge, trocknet und schmelzt vollständig, bis feine Gasbläschen entstehen. Man stellt mit diesem Präparat die übliche Perlenreaktion an und kann Spuren von Mangan durch die grüne oder grünblaue Färbung erkennen. Um den Nachweis zu sichern, löst man in Wasser und säuert schwach mit Salpetersäure an. Die grüne Farbe der wäßrigen und die rosa Farbe der sauren Lösung bestätigen die Anwesenheit von Mangan. Auch bei Gegenwart von Kupfer, Kobalt und Nickel-

[1]) Natuurwetensch. Tijdschrft. **18**, 9 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1979 (1936). — [2]) Journ. chem. Education **13**, 443 (1936). — [3]) Helv. Chimica Acta **12**, 713 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 177 (1930). — [4]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **74**, 148 (1936).

salzen kann man die grüne Farbe der Perle erkennen. Eine alkalische Schmelze des Natriumchlorats eignet sich nicht so gut zum Mangan-Nachweis, weil man weiter über den Schmelzpunkt hinaus erhitzen muß, um das grüne Manganat zu bekommen.

J. J. Thompson[1]) beschleunigt die Manganbestimmung nach dem Persulfat-Arsenit-Verfahren, indem er die Lösung vor dem Titrieren sich nicht von selbst abkühlen läßt, sondern die kochende Manganlösung in einen 600 *mm*-Allihnkühler aus Pyrexglas schüttet, dessen Innenrohr am unteren Ende durch einen Hahn verschlossen ist. Man kann schon nach 1 min in das Titriergefäß ablassen und den Kühler mit dem Wasser nachspülen, das man vor dem Titrieren ohnehin zusetzen muß. H. Pinsl[2]) hat die Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfat-Verfahren so ausgearbeitet, daß man danach den Mangangehalt und gleichzeitig das vorhandene Silicium und Chrom photometrisch ermitteln kann. Der Verfasser benutzt das Pulfrichphotometer von Zeiss mit einer Quecksilberdampflampe „Hagephot" und die Spektralfilter S 53 und Hg 436, um mit dem monochromatischen Licht der Linien von 536 und 430 $\mu\mu$ arbeiten zu können. Damit das gesteckte Ziel erreicht wurde, mußte der Verfasser folgende Störungen beseitigen. Silber-Ionen geben in manganfreien Lösungen, die Persulfat und Salpetersäure enthalten, eine braune Färbung. Eisen und Ammoniummolybdat verstärken diese Färbung, Natriumfluorid schwächt sie ab. Hat man Mangan, Silicium und Chrom nebeneinander zu bestimmen, dann ist die Permanganatfarbe am intensivsten. Die Ablesefehler fallen beim Mangan weniger ins Gewicht als beim Silicium oder beim Chrom, bei denen die Photometer-Eichkurven flacher verlaufen. Bei diesen letzteren muß die Eigenfarbe der Eisenlösungen mit Phosphorsäure oder mit Natriumfluorid unterdrückt werden. Die Manganlösung absorbiert das Licht im Wellenlängengebiet von 536 $\mu\mu$ etwa 20—30mal so stark als im Bereich von 430 $\mu\mu$. Immerhin muß bei der kürzeren Wellenlänge die Absorption durch das Mangan noch neben der Lichtschwächung durch Silicium und Chrom berücksichtigt werden. Der Verfasser gibt für die einzelnen Fälle genaue Ausführungsvorschriften. Die Manganbestimmung läßt sich auf dem photometrischen Weg mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}015\%$ (Prozentgehalt der Eisenlegierung) durchführen. Um Chrom allein zu bestimmen, löst man die Probe in Schwefelsäure und oxydiert nur mit Persulfat, damit man das Silber nicht vor dem Photometrieren wieder entfernen muß. Man braucht für eine Bestimmung etwa 15—25 min und erreicht in diesen schwefelsauren Lösungen eine Genauigkeit von $\pm 0{,}025\%$ Cr. Mangan und Chrom kann man nebeneinander bestimmen, indem man in Salpetersäure auflöst, mit Persulfat und Silbernitrat oxydiert und mit dem Filter S 53 das Mangan photometriert. Man mißt anschließend mit dem Filter Hg 436 den Extinktionskoeffizienten und berücksichtigt, daß in dieser Extinktion die Absorption der Permanganatlösung und die oben erwähnte Braunfärbung bei Gegenwart von Silberverbindungen mit-

[1]) Chemist-Analyst **25**, 34 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3155 (1936). — [2]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **10**, 139 (1936).

gemessen ist. Deshalb muß man einen Berichtigungswert aus einer Eichkurve entnehmen, die den abzuziehenden Prozentsatz an Chrom in Abhängigkeit von dem vorher ermittelten Mangangehalt angibt. Dieses Verfahren ist hinreichend genau für Stähle, die sich noch in Salpetersäure lösen lassen, d. h. bis zu einem Chromgehalt von 1,5%. Für die Bestimmung des Siliciums dient die übliche Molybdänreaktion. Der Verfasser hat ihre Genauigkeit erhöht, indem er diese Umsetzung in der Hitze durchführt und dann wieder bei zwei Wellenlängen (mit Filter S 53 und Hg 436) photometriert, sowie den Siliciumgehalt entsprechend dem vorhandenen Mangan berichtigt. Chromfreie Stähle geben bei einem Siliciumgehalt bis zu 1,5% Analysenwerte, die für Betriebszwecke völlig ausreichen. Um schließlich Silicium, Mangan und Chrom nebeneinander photometrisch bestimmen zu können, macht der Verfasser zwei Einwagen. In der ersten ermittelt er den Mangan- und Chromgehalt, wie oben beschrieben, in der zweiten führt er die Molybdatreaktion auf Kieselsäure durch und photometriert auf Mangan und Silicium. In der zweiten Lösung wird mit dem Filter Hg 436 auch die durch das Chrom hervorgerufene Färbung mit erfaßt, man muß also von der festgestellten Lichtschwächung den Extinktionswert für das Chrom und für das Mangan abziehen. Schließlich gibt der Verfasser noch an, wie man die Einzelbestimmung des Siliciums vereinfachen kann, wenn man das Molybdat-Verfahren mit der heißen Lösung durchführt. Man muß nur bei höheren Säurekonzentrationen arbeiten, damit keine Molybdänsäure mit ausfällt. Wie man die Verfahren im einzelnen ausführt, insbesondere die Eich- und Korrektionskurven für das Photometer aufstellt, muß man aus der Originalarbeit ersehen.

A. T. Tscherny[1]) bestimmt den Gesamtgehalt an Mangan in Manganerzen und Schlamm, indem er in Salzsäure (D 1,19) löst, 1 *ccm* Flußsäure und 1 *g* Ammoniumfluorid zugibt, auf 400—500 *ccm* verdünnt und das Mangan nach Volhard-Wolff[2]) titriert. H. Hölemann.

Molybdän. Z. Raichinstein und N. Korobow[3]) haben ihr Verfahren, Molybdän- oder Bleilösungen mit Alizarinrot als Indikator zu titrieren[4]), mit anderen Indikatormethoden und dem Verfahren von J. F. Sacher[5]) verglichen. Sie haben festgestellt, daß ihre Arbeitsweise am genauesten und schnellsten auszuführen ist. Wenn man Blei bestimmen will und eine Genauigkeit von 0,3% genügt, kann man die benutzte Molybdatlösung einstellen, indem man sie eindampft und den Rückstand zu Molybdäntrioxyd verglüht.

A. Travers[6]) bestimmt Molybdän in Stählen, indem er bei einem Gehalt unter 1% 1 *g* in 25—40 *ccm* Salpetersäure (1 : 1) und 10 *ccm* Phosphor-

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1304 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1584 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 564 (1904); **80**, 217 (1930). — [3]) Journ. allg. Chem. (russ.) **3**, 531 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 99 (1934). — [4]) Journ. allg. Chem. (russ.) **2**, 661 (1932); vergl. diese Ztschrft. **104**, 192 (1936). — [5]) Kolloid-Ztschrft. **19**, 276 (1916); vergl. diese Ztschrft. **98**, 374 (1934). — [6]) Bull. Ass. techn. Fonderie **8**, 345 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 444 (1935).

säure löst. Nach dem Aufkochen setzt er tropfenweise 1 *ccm* Flußsäure zu, oxydiert mit 2 *g* Ammoniumpersulfat, füllt auf und vergleicht mit der folgenden Vergleichslösung: Eine Natriummolybdatlösung wird mit ZinnII-chlorid reduziert, mit Kaliumrhodanid versetzt und mit Amylacetat ausgeschüttelt. Der entstehende Farbton ändert sich innerhalb kurzer Zeit. Übersteigt der Molybdängehalt im Stahl 1%, dann zieht es der Verfasser vor, das Molybdän als Trisulfid auszufällen und zur Auswage in Molybdäntrioxyd überzuführen. Die colorimetrische Bestimmung des Molybdäns haben L. C. Hurd und H. O. Allen[1]) genauer untersucht. Weil man wie bei der colorimetrischen Bestimmung des Rheniums nach W. Geilmann, F. W. Wrigge und F. Weibke[2]) nur dann genaue Resultate erhält, wenn man Analysenlösung und Vergleichslösung in genau gleicher Weise behandelt, haben die Verfasser geprüft, welchen Einfluß die einzelnen Zusätze und die Zeitdauer auf die Farbtiefe haben. Ist der Salzsäuregehalt gering, dann wird die größte Farbtiefe erst nach einiger Zeit erreicht. Später blaßt die Farbe langsam wieder ab. Steigert man den Säuregehalt, dann wird das Farbmaximum in kürzerer Zeit erreicht und hält sich länger. Übersteigt der Säuregehalt aber 5%, dann blaßt die Farbe wesentlich rascher und stärker wieder ab. Geringe Zusätze von Kaliumrhodanid rufen ähnliche Erscheinungen hervor wie niedrige Salzsäurekonzentrationen. Wenn mehr als 0,6% zugefügt werden, ist die Farbe beständiger. Während bei der entsprechenden Rheniumbestimmung der Überschuß an ZinnII-chlorid eine große Rolle spielt, ist die Molybdänfarbe fast gleich, falls der Überschuß an diesem Reagens geändert wird. Ist jedoch viel dreiwertiges Eisen zugegen, dann entsteht mehr vierwertiges Zinn und begünstigt das Abblassen bis zu einer gewissen endgültigen Farbtiefe. In schwefelsauren Lösungen sind die Erscheinungen ziemlich verwickelt. Wenn noch außerdem Salzsäure zugegen ist, nimmt die Tiefe der Farbe in schwach schwefelsauren Lösungen nur anfangs, in stark schwefelsauren Lösungen dauernd ab. Sind außer den Chlor-Ionen des zugefügten ZinnII-chlorids keine Chlor-Ionen mehr in der Lösung, dann färbt sich die Lösung am stärksten, falls 10% Schwefelsäure zugesetzt werden; die Farbe hält sich jedoch am besten, falls die Lösung nur 5% Schwefelsäure enthält. Schließlich haben die Verfasser noch die Frage geprüft, ob sich die Farbtöne noch ändern, wenn man mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln auszieht, und mit welchem dieser Lösungsmittel man die größte Farbtiefe erreicht. In Butylacetat fallen die Farbtöne bei gleichbleibendem Molybdängehalt verschieden aus, je nachdem man beim Ansetzen verfährt. Deswegen soll man nach Hurd und Allen kein Butylacetat nehmen. In Cyclohexanol gibt die gleiche Molybdänmenge eine tiefere Färbung als in Äther. Man muß aber berücksichtigen, daß sich die Farbe in Cyclohexanol sehr langsam vertieft und daß dieses Lösungsmittel schwieriger zu handhaben ist als Äther. So halten Hurd und Allen Cyclohexanol und Äther für gleich brauchbar. H. Hölemann.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 396 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 217 (1932); vergl. diese Ztschrft. **105**, 364 (1936).

Phosphate und Arsenate. J. Harms und G. Jander[1]) haben ein neues Verfahren angegeben, um Phosphate konduktometrisch als Wismutphosphat zu bestimmen. Diese Verbindung ist in Mineralsäuren genügend schwer löslich. Bei dieser Arbeitsweise werden nur diejenigen Kationen stören, die auch in Säuren schwerlösliche Phosphate bilden (Zinn, Zirkon, Thorium, Titan und Hafnium) und diejenigen Anionen, die den Phosphat-Ionen in dieser Hinsicht nahestehen (Arsenat-Ionen). Weil die Hydrolyse der üblichen Wismutverbindungen das Verfahren undurchführbar machen kann, muß man zur Titration eine Lösung von Bismutylperchlorat in Wasser benutzen. Die zu titrierende Lösung soll ebenfalls mit Perchlorsäure angesäuert werden [die Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure) stören]. Die Verfasser führen die Titration mit ihrer gewöhnlichen Apparatur durch, bei der die Änderungen der Leitfähigkeit durch verschiedene Ausschläge eines Galvanometers angezeigt werden. Sie wählen die Widerstände in ihrer Schaltung günstig, um die Veränderungen in den gut leitenden Lösungen verfolgen zu können (Vergleichswiderstand 20 Ω, Meßdraht 15—20 Ω, innerer Widerstand des Wechselstromgalvanometers 24 Ω). Damit die Widerstände im Leitfähigkeitsgefäß nicht zu klein werden, sind die Elektroden in zwei seitlich angeschmolzenen Henkeln untergebracht (Abbildung im Original). Silber und Blei stören, da sie offenbar mit dem Phosphatniederschlag mitgefällt werden. Größere Mengen von dreiwertigem Eisen sind vor der Titration zu reduzieren. Kieselsäure beeinflußt die Ergebnisse nicht. Die Verfasser haben die Brauchbarkeit des Verfahrens bei der Analyse einiger technischer Erzeugnisse gezeigt (Thomasmehl, Thomasschlacke, Mischdünger, Fluorapatit, Phosphorkupfer, Reinigungsmittel Imi). Nur da, wo ein größerer Sulfatgehalt vorliegt (Mischdünger), muß man das Sulfat vorher als Bariumsulfat ausfällen. Ebenso stört die Citronensäure (Analyse des Thomasmehls). Man kann sie durch Abrauchen mit Überchlorsäure entfernen. Wenn das Phosphat in gelöster Form vorliegt, dauert eine Bestimmung 10—15 min.

J. Wierciński[2]) titriert den Phosphatgehalt in löslichen Phosphaten mit Quecksilberverbindungen. Er benutzt zum Ausfällen eine etwa 0,2 n-Lösung von QuecksilberI-perchlorat, die er herstellt, indem er QuecksilberII-oxyd mit einem geringen Überschuß an Quecksilbermetall und Überchlorsäure erhitzt. Die Phosphatlösung (etwa 0,2 n), die einen p_H-Wert zwischen 2 und 4 haben soll, wird mit der angegebenen Quecksilbersalzlösung ausgefällt. Nachdem der Niederschlag sich in 1—2 min abgesetzt hat, wird er filtriert, mit Wasser gewaschen und in Salpetersäure gelöst. Man oxydiert die Lösung mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat, setzt wieder EisenII-sulfat im Überschuß hinzu, um alles Permanganat zu reduzieren, und titriert darin das zweiwertige Quecksilber mit Ammoniumrhodanid. Diese Arbeitsweise läßt sich auch einhalten, wenn Calcium und Magnesium zugegen sind, liefert aber zu niedrige Werte, wenn die ursprüngliche Phosphatlösung zwei-

[1]) Angew. Chem. **49**, 106 (1936). — [2]) Przemysl Chem. **20**, 75 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2948 (1936).

wertiges Eisen, dreiwertiges Eisen oder Aluminium enthält. Dann soll man das Phosphat-Ion aus citrathaltiger Lösung als Magnesium-Ammoniumphosphat abtrennen. Der Verfasser gibt an, daß die Fehler höchstens $\pm$ 0,3% betragen.

Um Phosphate für biochemische Zwecke colorimetrisch zu bestimmen, ist von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden, das bekannte gelbe Ammoniumphosphormolybdat zu reduzieren, um das tief gefärbte Molybdänblau zu erhalten. Nach den Erfahrungen von R. Ammon und K. Hinsberg[1]) verläuft die Reduktion nicht glatt, wenn man Eikonogen (1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosäure) dafür benutzt. Diese Verfasser haben gefunden, daß Ascorbinsäure wesentlich bequemer und sauberer wirkt. Darauf gründet sich ein Verfahren, nach dem man Vitamin C mit Phosphor- oder Arsenmolybdat bestimmen kann. Weil beide Komplexverbindungen reduziert werden, haben sich Ammon und Hinsberg mit der Frage beschäftigt, ob es umgekehrt möglich ist, Phosphorsäure oder Arsensäure mit Ascorbinsäure zu bestimmen und sie wenn möglich beide nebeneinander zu ermitteln. Nach den bisher bekannten Tatsachen ist es schwierig, wenig Phosphat neben Arsenat nachzuweisen. Ist die Arsenatlösung stärker als 0,005 n, dann kann man Phosphat nicht einwandfrei bestimmen, auch dann nicht, wenn man vorher das fünfwertige Arsen mit Sulfit zu dreiwertigem reduziert hat. Durch geeignete Parallelversuche haben die Verfasser nun gefunden, daß die Reduktion mit Ascorbinsäure bei der Phosphorverbindung unter anderen Bedingungen vorgenommen werden muß als bei der Arsenverbindung. Während die Phosphorverbindung schon bei Zimmertemperatur langsam reduziert wird, gibt die Arsenverbindung bei einer Wasserbadtemperatur von 37° innerhalb 7 min noch keine Blaufärbung. Die letztere wird bei 70° in 15 min reduziert. Die Farbtiefe hängt ab vom p_H-Wert und der Molybdatkonzentration, weil auch überschüssiges Molybdat angegriffen wird, wenn Arsen zugegen ist. Um eine gute Proportionalität zwischen dem Extinktionskoeffizienten und dem Arsengehalt zu bekommen, muß man die Kölbchen mit den Proben längere Zeit in das genau temperierte Wasserbad einhängen. Setzt man Trichloressigsäure hinzu, dann braucht man sie nicht so lange zu erwärmen. Arsen kann unter diesen Bedingungen auch mit dem Eikonogengemisch ermittelt werden. Für die Phosphorbestimmung erwärmt man nur auf 37°. Mit Ascorbinsäure bekommt man einen tieferen Blauton als mit Eikonogen. Änderungen der Acidität und des Gehalts an überschüssigem Molybdat spielen bei der niedrigeren Temperatur keine große Rolle. Man kann Phosphat aber auch bei der gleichen Temperatur und unter ähnlichen Bedingungen ermitteln wie Arsenat. Nach dem Gesagten könnte man erwarten, daß Phosphate und Arsenate nebeneinander auf folgenden Wegen bestimmt werden sollten: 1. Reduktion der Phosphatverbindung bei 37° ergibt den Phosphatgehalt. 2. Reduktion beider bei 70° ergibt die Summe; aus der Differenz wäre das Arsenat zu

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **239**, 207 (1936).

berechnen. Beide Bestimmungen sind indessen nicht durchführbar. Bei 37° vertieft sich die Farbe allmählich weiter; einigermaßen vergleichbare Werte erhält man nur, wenn die Proben nicht zu lange stehen. Weil offenbar Arsen bewirkt, daß überschüssiges Molybdat durch Ascorbinsäure angegriffen wird, ist in solchen Lösungen nur Eikonogen verwendbar. Bei 70° entspricht die Farbtiefe nicht additiv dem Phosphat- und Arsenatgehalt; infolgedessen kann man die Summe nicht bestimmen. Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, daß man nur Phosphat neben Arsenat ermitteln kann, indem man das Arsenat nach L. B. Pett[1]) mit Bisulfit reduziert und dann die Phosphormolybdatverbindung bei 50° mit Eikonogen oder bei 70° mit Ascorbinsäure zu Molybdänblau reduziert. Man muß immer frisch bereitete Lösungen von Ascorbinsäure benutzen und darf auch die Lösungen des Molybdats und der Trichloressigsäure nicht zu alt werden lassen. Die Art, in der das Erhitzen ausgeführt wird, ist wesentlich. Außerdem gilt das Beersche Gesetz nicht streng. Deshalb muß man eine Eichkurve aufstellen und bei der Auswertung der Ergebnisse benutzen.

J. Courtois hat in mehreren Arbeiten das Verfahren von H. Copaux[2]) angewendet, um Phosphorsäure zu bestimmen. Diese Arbeitsweise beruht darauf, daß man die Phosphorsäure durch Zufügen von Molybdat und Äther in eine Komplexverbindung überführt, die Wasser, Äther und die bekannte Phosphormolybdänsäure enthält und sich als Öl abscheidet. Die Reaktion wird in besonderen graduierten Zentrifugenröhrchen durchgeführt, in denen man dieses Öl abschleudern und nach seinem Rauminhalt messen kann. Dieses Öl ist schwerer als Wasser und praktisch darin unlöslich, so daß im allgemeinen die gemessenen *ccm* Öl der vorhandenen Phosphatmenge proportional sind. J. Courtois hat zunächst[3]) geprüft, ob sich Phosphate auf diese Weise neben Pyrophosphaten bestimmen lassen, weil die bisher vorgeschlagenen Methoden nicht befriedigen. Damit die Pyrophosphate nicht hydrolysiert werden, muß man die saure Analysenlösung vorsichtig und unter gutem Kühlen mit der Molybdatlösung mischen und bald abzentrifugieren; man muß aber länger abschleudern als in pyrophosphatfreien Lösungen und einen größeren Überschuß des Fällungsmittels zusetzen, um alles Phosphat abzuscheiden. Zum Ansäuern ist Schwefelsäure am günstigsten, weil man davon am wenigsten zuzusetzen braucht. Die Hydrolyse der Pyrophosphorsäure kann deshalb in schwefelsauren Lösungen am besten unterdrückt werden. Je höher der Gehalt an Pyrophosphat ist, um so höher fallen die Phosphatwerte aus. Der Fehler ist größer in salzsauren oder salpetersauren Lösungen. Man kann ihn ausmerzen durch Leerversuche mit reinen Pyrophosphatlösungen von gleichem Gehalt. Man bestimmt so den Betrag, den man von dem gefundenen Wert abziehen muß. Neben dieser Wirkung erschwert ein hoher Gehalt an Pyrophosphat das Abzentrifugieren des Öls, weil die Lösungen dann ein höheres spezifisches Gewicht haben. In solchen Fällen kann man das Pyrophosphat nach

[1]) Biochemical Journ. **27**, 1672 (1933); vergl. diese Ztschrft. **104**, 446 (1936). — [2]) Compt. Rend. **173**, 656 (1921); vergl. diese Ztschrft. **64**, 278 (1924). — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **23**, 232 (1936).

M. Berthelot und G. André[1]) in essigsaurer Lösung als Magnesiumpyrophosphat ausfällen. Nachdem man abfiltriert hat, behandelt man die Phosphatlösung weiter nach Copaux. Gewisse organische Stickstoffverbindungen stören bei dieser Arbeitsweise; sie lassen sich gewöhnlich nicht zerstören, ohne daß gleichzeitig die Pyrophosphate verändert werden. Dann fällt man nach den Erfahrungen von Courtois zuerst das Pyrophosphat in essigsaurer Lösung, filtriert ab und trennt in ammoniakalischer Lösung das Phosphat als Magnesiumammoniumphosphat von den störenden Stickstoffverbindungen. Man löst den abfiltrierten Magnesiumniederschlag in Säure und führt die Bestimmung nach Copaux durch. In einer weiteren Arbeit hat J. Courtois[2]) untersucht, wie Phosphate auf diese Weise neben Arsenaten zu bestimmen sind. Er gibt drei verschiedene Wege an. Man kann zunächst das Phosphat sofort neben dem Arsenat ermitteln, weil sich das Phosphat enthaltende Öl im allgemeinen viel schneller bildet als die entsprechende Arsenatverbindung. Der Zeitunterschied ist am größten, wenn man zu der Analysenlösung 15 *ccm* Schwefelsäure (20%ig) zusetzt. Bei niedrigerem Säurezusatz scheidet sich die Arsenverbindung zu schnell mit aus, bei höherer Konzentration dauert die Abscheidung der Phosphorverbindung zu lange. Neben der Säurekonzentration ist die Menge an Molybdat zu beachten; je größer der Überschuß an Molybdat ist, um so schneller bildet sich auch die Arsenkomplexverbindung. Man muß längstens nach ½ Stde. abzentrifugieren, sonst sind schon merkliche Mengen Arsen mit im Öl enthalten. Nach 3—5 Tagen hat sich auch das ganze Arsen im Öl abgeschieden, falls man öfter umgeschwenkt hat. Man kann die Summe an Arsenat und Phosphat aber leichter in salzsauren Lösungen ermitteln. Dieses unmittelbare Verfahren ist aber nicht so brauchbar wie die Methoden, bei denen das Arsenat vor der Bestimmung des Phosphats reduziert wird. Für diese Reduktion gibt man die Analysenlösung, die höchstens 175 *mg* Arsensäure enthalten soll, in einen 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben, fügt 10 *ccm* Schwefelsäure (20%ig) und 10 *ccm* Natriumsulfitlösung (20%ig) zu und erwärmt 30 min auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen versetzt man mit einer 0,1 n-Jodlösung, bis der Inhalt des Kolbens schwach gelblich gefärbt ist, und kann dann die Phosphatbestimmung nach Copaux sofort anschließen. Die Analyse könnte auch in salzsauren Lösungen in gleicher Weise durchgeführt werden (15 *ccm* Salzsäure, 15 *ccm* Sulfitlösung); doch sind die Resultate in schwefelsauren Lösungen sicherer. Wenn nämlich geringe Spuren von Arsenaten der Reduktion entgehen, werden sie in der schwefelsauren Lösung nicht mit in das Öl gelangen (s. oben). Im allgemeinen empfiehlt es sich nicht, für die eben behandelte Reduktion Jodwasserstoff zu benutzen, wenn man sofort in diesen Lösungen das Phosphatöl abzentrifugieren will. Arsensäure läßt sich mit Jodwasserstoff nicht so gut reduzieren. Dadurch können Fehler entstehen. Sind hingegen Stickstoffverbindungen zugegen, die bei der Arbeitsweise nach Copaux stören (s. oben), dann muß das Arsenat zuerst

[1]) Compt. Rend. **123**, 773 (1896); vergl. diese Ztschrft. **60**, 385 (1921). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **23**, 404 (1936).

reduziert und das Phosphat abgetrennt werden. Courtois benutzt in diesem Fall Jodwasserstoff zum Reduzieren, entfernt dann das Jod mit Thiosulfat, fällt das Phosphat mit Magnesiamischung, filtriert, löst den Niederschlag in 15 *ccm* Schwefelsäure (20%ig) und führt die Phosphatbestimmung nach Copaux aus, indem er nach $^1/_4$ Stde. zentrifugiert. Benutzt man zur Reduktion Schwefeldioxyd, dann kann dreiwertiges Arsen wieder zur fünfwertigen Stufe oxydiert und mit dem Phosphat ausgefällt werden, wenn man das Magnesiumammoniumphosphat fällt. Diese Oxydation ist schon früher von R. Fresenius[1]) und von F. Mohr[2]) beobachtet und untersucht worden.

Im Anschluß an diese Arbeiten hat J. Courtois[3]) festgestellt, unter welchen Bedingungen sich der entsprechende Arsenkomplex am besten bildet, d. h. unter welchen Umständen Komplexe von gleicher Zusammensetzung und gleichem Volumen entstehen. Das Volumen des Öls hat seinen größten Wert bei einer ganz bestimmten Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Die Ölphase bildet sich langsamer als bei den Phosphaten. Trotzdem kann man in salzsauren oder salpetersauren Lösungen schon nach $^1/_4$ Stde. abschleudern. In Schwefelsäure dauert die Reaktion um so länger, je höher die Säurekonzentration ist. In allen Fällen ist das Volumen des gesammelten Öls linear abhängig von der angewendeten Arsenatmenge. Das Volumen des Öls nimmt ab, falls man die gleiche Arsenatmenge in salpetersauren, dann in salzsauren und schließlich in schwefelsauren Lösungen in den Wasser-Äther-Arsensäure-Komplex überführt. Was die Zusammensetzung der Ölphase betrifft, so nimmt sie um so mehr Wasser und Äther auf, je niedriger die Arbeitstemperatur ist. Das Verhältnis von Molybdän zu Arsen liegt immer nahe bei 12:1. Der Säuregehalt ist proportional der vorhandenen Molybdat- und Arsenatmenge. Nachdem der Verfasser die Löslichkeit des Öls untersucht hat, schlägt er vor, das Copauxverfahren mit salpetersauren Lösungen durchzuführen. Nur wenn es sich darum handelt, Arsensäure neben dreiwertigem Arsen zu bestimmen, muß man salzsaure Lösungen benutzen. Sind Stoffe zugegen, die mit Molybdaten ebenfalls Komplexverbindungen bilden können, dann muß man länger warten, ehe man abzentrifugiert, und einen größeren Überschuß an Molybdat zusetzen. Nach $^1/_2$ Stde. ist noch kein dreiwertiges Arsen mit ausgefällt; jedoch empfiehlt der Verfasser, stets Vergleichsproben anzusetzen. H. Hölemann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. P. Haas.

Literatur. L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers. 25. Auflage, bearbeitet von H. Wieland. 428 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1937. Preis RM. 12.—.

[1]) Ann. der Chem. **93**, 384 (1855). — [2]) Ann. der Chem. **94**, 222 (1855). — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **23**, 269 (1936).

Welcher Beliebtheit sich der „Gattermann" erfreut, zeigt am besten die Tatsache, daß nach kaum mehr als Jahresfrist wieder eine neue Auflage notwendig geworden ist. Von der vorigen Auflage, die an dieser Stelle[1]) eingehend besprochen worden ist, unterscheidet sie sich dadurch, daß sie neue Abbildungen aufweist; sonst sind wesentliche Änderungen nicht vorgenommen worden. Zu der Jubiläumsausgabe darf man den Herausgeber beglückwünschen.

Actualités Scientifiques et Industrielles. The Colloidal State. Exposés Publiés sous la Direction de F. G. Donnan. Nr. 387, II. G. S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts. 69 Seiten. Verlag von Hermann & Cie., Paris 1936. Preis Fr. 15.—.

In der an anderer Stelle[2]) schon genannten Sammlung ist in englischer Sprache die Studie Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts erschienen, auf die wir an dieser Stelle hinweisen. R. Fresenius.

1. Elementaranalyse.

Mikroelementaranalyse. Über apparative und arbeitstechnische Abänderungen organisch-mikroanalytischer Methoden berichten C. Weygand und H. Hennig[3]). Sie schlagen vor, den Ausdruck „Halbmikromethoden" durch „Zentigramm-Methoden" zu ersetzen. Deren Gebiet, für das 30 *mg* als obere Grenze gesetzt werden, liegt oberhalb des Bereiches der Mikromethoden (1—10 *mg*).

1. Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach F. Pregl: Die von Pregl angegebenen Materialien zur „Universalfüllung" werden auf Bimsstein als Trägersubstanz verwendet[4]). a) Bimsstein von 2 *mm* Korngröße wird nach Auskochen mit Salzsäure und Salpetersäure, Waschen und Trocknen in möglichst großer Menge in heiße, konzentrierte, aus Elektrolytkupfer und Salpetersäure (D 1,2) hergestellte Kupfernitratlösung eingetragen. Das Gemisch wird unter Vakuum in einer Porzellanschale getrocknet, dann im elektrischen Ofen 2 Stdn. bei 850° geglüht; es ist praktisch unbegrenzt verwendbar. b) Das wie üblich bereitete, erschöpfend dekantierte und ausgewaschene Bleichromat wird mit Wasser dick angeteigt. Der Brei wird mit Bimssteinkörnern verrührt und getrocknet; die abgesiebten Körner werden im elektrischen Ofen 2 Stdn. bei 650° geglüht. c) Das wie üblich vorbehandelte Bleidioxyd wird mit Wasser zu einem Brei angerührt, dem Bimssteinkörner zugesetzt werden. Nach Abdampfen werden die Körner abgesiebt, 2 Stdn. im Trockenschrank bei 180—190° getrocknet und in Mengen, die für je eine Rohrfüllung ausreichen, in zugeschmolzenen Reagensgläsern aufbewahrt. Im Verbrennungsrohr liegt in der Stromrichtung zuerst eine 30 *mm* lange Silberdrahtnetzrolle, dann folgen 70 *mm* (a) und 70 *mm* (b). Nach einer

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 299 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **110**, 421, 424 (1937). — [3]) Chem. Fabrik **9**, 8 (1936). — [4]) Siehe E. Sucharda und B. Bobrański, Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung, S. 5 (1929); H. Hennig, Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-phys. Kl. **85**, 182 (1933).

weiteren Silbernetzrolle folgt (c). Das U-Rohr des Pregl-Blasenzählers wird mit einem zweiten Schliffstopfen versehen, so daß nur die oberste Schicht des Trockenmittels erneuert wird. Die seitliche Zuführung der Verbrennungsgase[1]) wird nur für das Quarzrohr und für die Analyse hygroskopischer Substanzen beibehalten.

2. Halogenbestimmung. a) In der Bombe. Man wägt von Substanzen, die besonders leicht Halogen abspalten und daher oft zu niedrige Werte liefern, 3—5 *mg* im mittleren Teil einer beiderseits offenen Capillare ein, verschließt beide Mündungen mit halogenfreier organischer Substanz (z. B. Bernsteinsäure) und bringt die Capillare derart in das bereits mit Silbernitrat und Salpetersäure beschickte Mikrobombenrohr, daß sie an der benetzten Wand hängen bleibt. Erst nach Zuschmelzen der Bombe wird die Capillare in die Säure am Bombenboden gebracht. Bis zu sechs Bomben werden gleichzeitig in einem geringfügig modifizierten Messingblock nach O. Wagner[2]) erhitzt. b) Im Perlenrohr. Der Boden des weithalsigen Reagensglases wird so stark verjüngt, daß das Hebelrohr in diesen Ansatz, in dem sich der Niederschlag sammelt, knapp hineinpaßt. Dieses Probierglas wird auch für die Phosphorbestimmung verwendet.

3. Schwefelbestimmung. Die Substanz wird mit der üblichen Menge Salpetersäure und einigen *mg* Kochsalz in die Bombe gebracht. Nach dem Erhitzen wird der Inhalt in das soeben beschriebene Reagensglas umgeleert, in ein siedendes Wasserbad eingehängt und die Salpetersäure durch einen staubfreien Luftstrom bis zur Trockne abgeblasen. Der Rückstand wird mit 5 *ccm* Wasser aufgenommen; nun wird nach R. Guillemet[3]) mit 1 *ccm* Benzidinchlorhydratlösung kalt gefällt und weiterbehandelt; hierauf wird dann bei 105—110° getrocknet.

4. Die Methoxylbestimmung wird wie bei F. Pregl[4]) ausgeführt, aber der Wäscher enthält ein Gemisch von Thiosulfat- und Cadmiumsulfatlösung[5]).

5. Um Ungleichheiten des Gasdruckes auszuschalten, wird das Leitungsnetz durch einen „Wohnungsregler" (Jul. Pintsch, Berlin) gesteuert.

Zentigramm-Methoden. 1. Kohlenstoffbestimmung. Das 50 *cm* lange Verbrennungsrohr (⌀ 12 *mm*) wird nach K. Küspert[6]) gefüllt. Der Bremspfropfen wird so gelegt, daß bei 5—8 *cm* Überdruck im Druckregler 5—7 *ccm* Gas/min durch das mit Kupferoxyd- und Bleichromat-Bimsstein gefüllte Rohr streichen. Sonst ist die Anordnung wie bei der Mikrobestimmung von Pregl (mit Mariottescher Flasche).

---

[1]) Ernst Müller und Hertha Willenberg, Journ. f. prakt. Chem. **99**, 34 (1919); vergl. diese Ztschrft. **61**, 311 (1922). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **36**, 494 (1923); vergl. diese Ztschrft. **66**, 47 (1925). — [3]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 1612 (1932); vergl. diese Ztschrft. **97**, 127 (1934). — [4]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 198 (1930). — [5]) A. Friedrich, Ztschrft. f. physiol. Chem. **163**, 141 (1927); vergl. auch diese Ztschrft. **100**, 434 (1935). — [6]) Chem. Fabrik **6**, 63 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 303 (1935).

Als Absorptionsgefäße werden einfache U-Rohre mit Schliffstopfen verwendet. Zur Überleitung der Wärme nach dem Chlorcalciumrohr dient ein Silberdraht. 2. Stickstoffbestimmung. Das Verbrennungsrohr ist 45 *cm* lang und hat 12 *mm* ∅; die feine Kupferoxydschicht ist 8 *cm* lang. Das Azotometer faßt im Meßteil 10 *ccm* und ist in 0,05 *ccm* geteilt. Als Korrektur wird 1% des gefundenen Gasvolumens abgezogen. Für die Methode von H. ter Meulen und J. Heslinga[1]) biegen Weygand und Hennig das Verbrennungsrohr schnabelförmig und senkrecht nach abwärts und verbinden den Schnabel durch ein kurzes Schlauchstück mit dem eigentlichen Einleitungsrohr. Die „Zentigramm-Methoden" scheinen vor den „Mikromethoden" keine Vorteile zu bieten. (Tabelle im Original.)

Die Methode zur mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Substanzen von H. Hennig[2]) ist eine mikrochemische Umarbeitung des Halbmikroverfahrens von H. ter Meulen[3]) und wird einstweilen nur auf Stoffe angewendet, die bloß Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Der größte Fehler beträgt ±0,4%. 1. Der Wasserstoff und seine Reinigung. Der Wasserstoff streicht aus der Bombe durch ein Feinregulierventil von J. Lindner[4]) in ein 18 *cm* langes Supremax-Mikroverbrennungsrohr mit Schnabel, das eine 12 *cm* lange Kupfernetzrolle enthält und mit einem Langbrenner geheizt wird. Das entstehende Wasser wird in einem mit Chlorcalcium gefüllten, in ein Bechergläschen mit Wasser eintauchenden U-Rohr aufgefangen, dessen Schliffstopfen mit Krönigschem Glaskitt eingesetzt sind. Nun folgt ein Pregl-Blasenzähler, dessen Zählgefäß mit Kalilauge (1:1), dessen U-Rohr mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat-Trihydrat gefüllt ist. [Diese beiden Füllmaterialien werden auch in den unter (3) erwähnten Absorptionsröhrchen verwendet.] Dann folgt das Hydrierrohr. 2a) Der Nickelkatalysator. Aus wäßriger Nickelchloridlösung wird durch einen geringen Überschuß an Oxalsäure in der Siedehitze Nickeloxalat gefällt[5]), mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion dekantiert, abgesaugt und im Trockenschrank bei 100—105° getrocknet. Bimsstein[6]) von 2 *mm* Korngröße und Nickeloxalat werden mit Wasser zu einem Brei angerührt, im Trockenschrank getrocknet und im Porzellantiegel im elektrischen Ofen bei ungefähr 400° erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesiebt. b) Das Supremax-Hydrierrohr (45 *cm* lang, 8 *mm* ∅) hat einen Schnabel von 3 *cm* Länge und 2 *mm* lichter Weite sowie einen Seitenansatz nach Müller und Willenberg (a. a. O.) von gleichen Abmessungen wie der Schnabel. Vom Schnabel angefangen enthält das Rohr zunächst ein kleines Bäuschchen Tressensilber und einen Bremspfropfen (5–6 *mm*). Zur Prüfung des Bremspfropfens wird das Fein-

[1]) Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, S. 20 ff. (1927). — [2]) Chem. Fabrik **9**, 239 (1936). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 509 (1922); vergl. diese Ztschrft. **66**, 72 (1925); H. ter Meulen und J. Heslinga, Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, S. 7 (1927). — [4]) Chem. Ztg. **55**, 308 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 208 (1931). — [5]) G. Grassi, Gazz. chim. ital. **36**, II, 505 (1906). — [6]) Siehe H. Hennig, voriges Referat.

regulierventil vorübergehend durch einen Pregl-Druckregler ersetzt und eine Mariottesche Flasche angeschlossen, um die Gasmenge zu messen; die Durchlässigkeit wird auf 3—5 *ccm* Gas/min bei einem Überdruck von 5—7 *cm* Wassersäule eingestellt. Gleichzeitig ergibt sich die Eichung des Blasenzählers. Auf den Bremspfropfen folgen 10 *cm* Katalysator, ein Asbestbausch, 6 *cm* Bimsstein ohne Nickeloxyd und ein Asbestbausch. 3. Es werden drei sorgfältigst eingeschliffene Absorptionsröhrchen nach B. Flaschenträger[1]) verwendet, die aber nur einen 6 *cm* langen Füllraum enthalten. Die Füllung dieser Röhrchen und die des Blasenzähler-U-Rohrs sind öfter zu erneuern als die Füllung der zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung verwendeten Röhrchen. 4. Der Aufbau der Apparatur für die eigentliche Bestimmung[2]) unterscheidet sich von dem oben beschriebenen nur dadurch, daß an Stelle des Pregl-Druckreglers wieder das Feinregulierventil eingesetzt wird, mit dem man den Gasstrom auf das vorher ermittelte Blasentempo einstellt. Die Mariottesche Flasche kann wegbleiben. Der Katalysatorteil im Rohr wird in einem mit Asbestpapier umwickelten, von unten geheizten Messingblock mit einer Bohrung vom Durchmesser des Rohres erhitzt. Das Blockende beim Rohrschnabel trägt eine Bohrung für den Aluminiumbügel. 5. Analyse. Der Nickeloxydbimsstein wird am besten im Rohr selbst reduziert. Die Rohrfüllung wird durch 4—6stündiges Erhitzen analysenfertig gemacht. Der Katalysatorteil wird auf 400—420°, der mit Drahtnetzrolle überzogene, mit Bimsstein gefüllte Rohranteil wird durch einen Bunsenschnittbrenner erhitzt, während das leere Rohrstück mit einem beweglichen Bunsenbrenner auf Hellrotglut gebracht wird. Vor einer Blindbestimmung oder Analyse müssen die Absorptionsröhrchen durch etwa 20 min langes Einschalten in die von Wasserstoff durchströmte, geheizte Apparatur mit Wasserstoff gefüllt werden. Die Röhrchen werden dann wie bei einer Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung gewogen. Nun wird die Blindbestimmung ausgeführt. Beträgt die Gewichtszunahme in 30 min nicht über 10 (höchstens 15) γ, so wird eine Testanalyse ausgeführt. 3—5 *mg* Substanz werden in ein Platinschiffchen eingewogen. Beim Einführen des Schiffchens, das etwa 3 *cm* von der Bimssteinschicht entfernt sein soll, wird der Wasserstoffstrom etwas verstärkt und der Schnabel mit einer Schlauchkappe verschlossen. Nun läßt man Wasserstoff 30 min lang im Analysentempo durchströmen, schaltet erst jetzt Absorptions- und Sicherheitsröhrchen an, öffnet deren Hähne und beginnt ungefähr 2 *cm* vom Schiffchen entfernt mit dem beweglichen Brenner zu erhitzen. Die Substanz ist nach 10—15 min zerstört. Unter neuerlichem Durchglühen mit dem beweglichen Brenner leitet man dann noch 25 min Wasserstoff durch, verschließt die Röhrchen und wägt sie 15 min nach dem Abwischen. Die im Rohr zurückbleibenden Kohlenstoffreste stören bei den nächsten Analysen nicht. Nach etwa zehn Bestimmungen muß das Rohr im Sauerstoffstrom ausgeglüht werden; anschließend wird der Katalysator mit Wasserstoff reduziert. (Tabelle im Original.) P. Haas.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 717, (1926); vergl. diese Ztschrft. **74**, 413 (1928); Mikrochemie **8**, 1 (1930). — [2]) Zeichnung im Original.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

H. Brückner. K. Fresenius.

Gasreinigung und Gasreinigungsmassen. Beiträge zur Kenntnis der Steinkohlengas-Entschwefelung haben F. Foerster und E. v. Sahr[1]) veröffentlicht.

Durch trockene Destillation der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse in einer dafür ausgebauten Schwelapparatur lassen sich bei 500° und gewöhnlichem Druck 74%, im Vakuum 83% des Gesamtschwefels überdestillieren. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus Eisensulfid, das sich an der Luft in Eisenoxydhydrat, Ferrisulfat und Schwefel umwandelt. Das Destillat enthält außer Schwefel und seinen Verbindungen noch Ammoniumsalze, die sich durch heißes Wasser entfernen lassen.

Für die Bestimmung des Gehaltes an Reinschwefel im rohen Schwefel erwies sich als am geeignetsten die Methode der Oxydation mit Brom nach K. K. Järvinen[2]). Die Reinigung des Gasschwefels, der hauptsächlich durch ungesättigte organische Verbindungen verunreinigt ist, geschieht am besten durch Auflösen in Benzol und Auswaschen der Lösung mit konz. Schwefelsäure.

Weitere Untersuchungen beziehen sich auf die Entschwefelung des Steinkohlengases durch Eisenhydroxydaufschlämmung; sie behandeln vor allem die Oxydation des Eisensulfids Fe_2S_3 zu Eisenoxydhydrat und Schwefel. Zu diesem Zweck wird Fe_2S_3 in einer besonderen Apparatur aus Schwefelwasserstoffwasser und Eisenhydroxyd hergestellt. Der Verlauf der Oxydation von Fe_2S_3 in wäßriger Aufschlämmung durch Luftsauerstoff wird verfolgt mit Hilfe einer neuen Methode, die auf der Umsetzung von Fe_2S_3 mit $FeCl_3$ nach der Gleichung:

$$Fe_2S_3 + 4\,FeCl_3 = 6\,FeCl_2 + 3\,S$$

und nachfolgender Titration des entstandenen Ferrochlorids mit Kaliumpermanganat beruht. Es wurde dabei gefunden, daß die Umsetzung des Eisensulfids mit Sauerstoff mit fast konstanter Geschwindigkeit verläuft. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Umsetzung nur wenig.

Für die Stickoxydbestimmung im Koksofengas hat J. A. Shaw[3]) bei einer Nachprüfung des Verfahrens von P. Schuftan[4]) durch eine sorgfältigere Waschung des Gases mit einer essigsauren m-Phenylendiaminlösung eine wesentlich bessere Absorption erreicht. Der anzuwendende Faktor beträgt nunmehr nur noch 2. Das Absorptionsgefäß besteht aus einem mit Glaskugeln gefüllten Rohr, durch welches das zu untersuchende Gas hindurchgedrückt wird.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Blausäuregehaltes im Leuchtgas nach E. Boye[5]) beruht auf der Erscheinung, daß

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **144**, 115 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **63**, 369 (1923); **72**, 98 (1927). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 162 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 344 (1934). — [5]) Chem. Ztg. **60**, 508 (1936).

eine sodaalkalische Lösung von Pikrinsäure mit wasserlöslichen Cyaniden in der Wärme zur Bildung einer gefärbten Verbindung, des Kaliumsalzes der Isopurpursäure führt. Die entstehenden Färbungen erstrecken sich je nach der Konzentration von Gelb über Orange nach Dunkelrot. Zur Bestimmung werden 2—10 *l* Gas im Verlauf von 1 Stde. durch zwei hintereinander geschaltete Intensivwaschflaschen, die 10%ige Sodalösung enthalten, hindurchgeleitet, wobei die Flaschen mit Eis gekühlt werden. Dieses Gasvolumen ist ausreichend zur Erfassung von Blausäuregehalten bis herab zu 1 *g* in 100 *cbm* Gas. Für die colorimetrische Auswertung wird ein aliquoter Teil (20 *ccm*) der Sodalösung in einem Glasröhrchen von 1,5 *cm* äußerem Durchmesser und 50 *ccm* Fassungsvermögen mit 5 *ccm* gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt, das Rohr unter öfterem Schütteln 15 min lang auf 60° erwärmt und nach Abkühlung der erhaltene Farbton mit Standardlösungen bekannten Cyanidgehaltes verglichen. Bei den letzteren entsprechen je 0,27 *ccm* einer 0,02%igen Kaliumcyanidlösung einem Blausäuregehalt im Gas von 1 *mg/l*.

Die eben beschriebene Methode läßt sich mit geringen Abänderungen nach einer weiteren Mitteilung des gleichen Verfassers[1]) auch für die Bestimmung des Gehaltes an Berliner Blau in Gasreinigungsmassen verwenden. Im einzelnen wird dabei wie folgt verfahren: Die mit Schwefelkohlenstoff ausgezogene Gasmasse, die vorher nach der üblichen Methode getrocknet wurde (nicht über 70° C), wird kurze Zeit bei derselben Temperatur nachgetrocknet, um Spuren von aufgenommener Feuchtigkeit und auch noch Reste anhaftender Lösungsmittelteile zu entfernen. Die Masse wird feinst gepulvert, was für einen quantitativen Aufschluß von größter Bedeutung ist. Als Einwage genügen 0,05 *g* der vom Schwefel befreiten Masse. Die Masse wird mit 10 *ccm* Methylalkohol in einen Destillierkolben von 300 *ccm* Inhalt gegeben und mit etwas Alkohol nachgespült. Der Kolben wird oben durch einen Gummistopfen mit eingeführtem Tropftrichter verschlossen und der Destillationsansatz mit einem Kühler verbunden. Die Vorlage besteht aus einem 200 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben, der mit 80 *ccm* 10%iger wäßriger Sodalösung gefüllt ist. Der Kühlervorstoß reicht bis auf den Boden der Vorlage. In den Kolben werden alsdann etwa 5 *g* Ätznatron und 10 *ccm* Wasser gegeben; das Gemisch wird nach Einsetzen des Tropftrichters ½ Stde. zu schwachem Sieden erhitzt. Dann werden durch den Tropftrichter langsam etwa 130 *ccm* 50%ige Schwefelsäure hinzugegeben; der Kolbeninhalt wird ½ Stde. im Sieden gehalten. Nach dem Aufschluß muß die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit vollkommen klar sein. Das Destillat wird hierauf in einem Meßkolben auf einen bestimmten Rauminhalt, etwa 500 *ccm*, mit Wasser aufgefüllt und die Bestimmung nach der Methode der Blausäurebestimmung im Leuchtgas colorimetrisch durchgeführt.

Der Gehalt an Berliner Blau oder auch an Blausäure in Prozenten läßt sich nach folgenden Formeln berechnen:

---

[1]) Chem. Ztg. **60**, 757 (1936).

$$\% \text{ Berliner Blau (bezogen auf die getrocknete Masse)} = \frac{x \,.\, V.\, 0{,}0000443 \,.\, (100 - S)}{v \,.\, s}$$

$$\% \text{ Blausäure (bezogen auf die getrocknete Masse)} = \frac{x \,.\, V \,.\, 0{,}000025 \,.\, (100 - S)}{v \,.\, s}$$

In beiden Formeln bedeuten: x die durch Vergleich gefundene Menge Blausäure in *mg* im Liter Vergleichslösung, V den gesamten Rauminhalt der Absorptionsflüssigkeit in *ccm*, S die aus der Reinigungsmasse ausgezogene Menge Schwefel in Prozenten, s die angewendete Menge Substanz in *g* nach Entfernung des Schwefels, v den Rauminhalt der in die Colorimeterröhre eingefüllten zu untersuchenden Lösung in *ccm*; 0,0000443 und 0,000025 sind Festwerte, die sich aus den Molekulargewichten von Berliner Blau und Blausäure errechnen.

Wird jedoch der Blau- und Cyanwasserstoffgehalt auf die ursprüngliche und wasserhaltige Substanz, wie sie aus den Reinigerkästen entnommen wird, bezogen, so sind obige Formeln mit dem Faktor $\frac{(100 - W)}{100}$ zu multiplizieren, wobei W den Wassergehalt der Masse in Prozenten bedeutet, der auch stets im Laufe der Untersuchung vor der Schwefelkohlenstoff-Extraktion bestimmt wird.

Bei der Herstellung von reinem gelben Blutlaugensalz als Urtiter für die Blaubestimmung in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse ist darauf zu achten, daß das krystallisierte Kaliumferrocyanid beim Aufbewahren über getrocknetem Calciumchlorid oder konz. Schwefelsäure allmählich seinen Wassergehalt verliert. J. G. de Voogd und A. van der Linden[1]) haben daher darauf hingewiesen, daß stets das krystallisierte Salz (pro analysi) verwendet werden soll, wobei 3 Mol. Krystallwasser in Rechnung gesetzt werden müssen.

Einen Beitrag zur Bestimmung des Reinschwefels in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse hat F. Perna[2]) veröffentlicht. Die lufttrockene Masse wird durch ein 225 Maschen-Sieb durchgesiebt; dann werden 4 *g* der so vorbehandelten Probe mit Schwefelkohlenstoff erschöpfend extrahiert; der Extrakt wird 2mal durch 2 *g* Tierkohle, die sich in einem Goochtiegel befindet, durchfiltriert, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die nach dieser Methode erhaltenen Versuchswerte decken sich mit denen der Oxydation des Rohschwefels mit rauchender Salpetersäure. Die Tierkohle muß zuvor erschöpfend mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen werden. H. Brückner.

Harznebel im Stadtgas. Zur Prüfung der Entstehungsursache von in Rohrleitungen abgeschiedenen Harzablagerungen hat

[1]) Chem. Weekbl. **33**, 533 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3616 (1936). — [2]) Plyn a Voda **16**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3435 (1936).

kürzlich A. R. Bayer[1]) ein Untersuchungsverfahren angegeben. Derartige Harze können je nach der Art ihrer Entstehung in Flüssigkeitsharze, die durch Polymerisation von Inden, Styrol und anderen entstanden sind, und in Harznebel, die sich durch Einwirkung von Stickoxyden auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe unbekannter Konstitution gebildet haben, unterteilt werden. Darauf beruht der nachfolgend beschriebene Trennungsgang.

a) Vorbereitung der Probe. Die Probe wird zunächst unter dem Mikroskop untersucht und so weit wie möglich von Fremdbestandteilen wie Sand, Rost usw. befreit. Wenn daraufhin nur eine teilweise Untersuchung vorgenommen werden soll, wird die Probe in einem Exsiccator durch mehrtägiges Stehen unter Schutz vor der Einwirkung von direktem Sonnenlicht getrocknet. Flüssige Niederschläge werden vor der weiteren Untersuchung kräftig durchgerührt, trockene Abscheidungen durch ein Sieb mit 0,25 *mm* Maschenweite durchgesiebt.

b) Bestimmung des Gehalts an Leichtölen und Wasser. Eine Probe von 2 *g* wird im Trockenschrank bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Gewichtsverlust gibt die Summe des Gehaltes an Leichtölen und Wasser an. Der Rückstand wird anschließend für die Feststellung des Glühverlustes verwendet. Die Leichtöle bestehen im wesentlichen aus Benzol sowie dessen Homologen und stellen ein sehr gutes Lösungsmittel für die Harze dar. Der Glührückstand enthält mineralische Fremdbestandteile, wie Rost und dergleichen.

c) Prüfung auf Stickoxydgehalt: 1 *g* der Probe wird 3 Stdn. lang im Trockenschrank bei 105° C getrocknet und daraufhin mittels der Grieß-Jlosvay-Probe auf Gehalt an Nitritstickstoff geprüft.

d) Erste Extraktion: 5—10 *g* der Originalprobe werden in der Hitze mit 95%igem Äthylalkohol, dem 0,5% Natriumoleat zugesetzt worden sind, extrahiert, bis der Ablauf klar erscheint. Wenn die Probe Naphthalin enthält, muß dieses in einer weiteren Probe getrennt bestimmt werden. Der alkoholische Extrakt enthält das Wasser sowie die Leicht- und Schweröle. Nach Überführen in ein Becherglas wird er mit 100 *ccm* einer 10%igen Natriumcarbonatlösung versetzt. Nach ½stündigem Stehen unter mehrfachem Umrühren haben sich etwa im Alkohol gelöste Harze koaguliert und sammeln sich an den Grenzflächen der beiden flüssigen Phasen an. Der Extraktionsrückstand wird mit wäßriger Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,9) behandelt, in der die Harznebel sofort quantitativ in Lösung gehen. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne verdampft und von dem Rückstand nach Wägen der Stickstoffgehalt bestimmt, der mehr als 5% betragen soll.

e) Zweite Extraktion: Der getrocknete Rückstand der ersten Extraktion wird nunmehr nochmals mit Cellesolve (Monoäthyläther des Äthylenglykols) ausgezogen. Der Extrakt enthält beide Arten von Harzen. Zu diesem Extrakt gibt man konzentriertes Ammoniak hinzu bis zur Bildung eines quarkähnlichen Niederschlages. Daraufhin wird

[1]) Gas Age-Record 78, 127 (1936).

noch ein Überschuß von Ammoniak zugefügt und das Ganze über Nacht stehen gelassen. Der in Alkali unlösliche Niederschlag besteht aus den Flüssigkeitsharzen, die in einem Glasfiltertiegel gesammelt werden, während die Harznebel gelöst bleiben. Nach Trocknen des Niederschlages wird dieser mit dem Alkaliunlöslichen der vorhergehenden Probe vereinigt, gewogen, mehrere Male mit Benzol und Äther ausgezogen und nochmals bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

f) Mineralbestandteile: Die enthaltenen Mineralbestandteile werden durch Behandlung des Glührückstandes mit Salzsäure in lösliche (Eisenoxyd) und unlösliche (Kieselsäure) unterteilt und beide Arten getrennt festgestellt.

Für die Bestimmung von Harznebeln in Stadtgas und in ähnlichen Gasen hat sich nach einer Mitteilung von G. Bodmer[1]) ein Prüfgerät folgender Art recht gut bewährt, das auf einer mechanischen Abscheidung der Schwebestoffe im Gas beruht.

Für rasche vergleichende qualitative Prüfungen verwendet man eine erste Ausführungsform. In das etwas zulaufende Ende eines gläsernen T-Stückes wird mittels einer Gummidichtung (Gummischlauchring) als Düse eine Glascapillare oder ein Brennerkopf von 0,6 *mm* Weite eingesetzt. Als Aufprallfläche dient das flache Ende eines Glasstabes, der von der entgegengesetzten Seite aus in das T-Stück eingeschoben wird.

Bei einer zweiten Ausführungsform wird als Prallfläche eine runde Glasscheibe, beispielsweise ein Deckgläschen für mikroskopische Arbeiten in einem sich verjüngenden Glasrohr durch zwei Schlauchstücke, deren Enden kronenförmig zugeschnitten sind und die knapp in das Glasrohr hineinpassen, gehalten. In das obere Schlauchstück, das gleichzeitig zur Gaszuführung dient, wird ferner eine Glascapillare als Düse eingesetzt.

Auf der Prallfläche scheiden sich die Harznebel ab, die als anfänglich helle, dickflüssige, allmählich dunkelbraun und fest werdende Tröpfchen erkennbar sind. Außer dem Harz werden jedoch auch andere flüssige und feste Schwebestoffe zurückgehalten. Für quantitative Untersuchungen sind je nach dem Gehalt des Gases an Harznebeln 10—100 *cbm* notwendig, wobei jedoch die Düsenweite, der Abstand von der Prallfläche und der Gasdruck das Ergebnis beeinflussen. Qualitative Bestimmungen lassen sich in wenigen Minuten durchführen.

H. Brückner.

Untersuchungsmethoden für Koks. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks hat G. Deschalit[2]) kritisch besprochen. An Stelle der direkten Messung des Reaktionsvermögens von Wasserdampf oder von Kohlendioxyd mit Koks wird die Anwendung einer indirekten Methode folgender Art empfohlen: 0,5—1,0 *g* der feingepulverten Koksprobe werden in 20 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung und 25 *ccm* Wasser aufgeschlämmt,

[1]) Monats-Bull. d. Schweiz. Ver. von Gas- u. Wasserfachmännern **16**, 300 (1936). — [2]) Ukrain. chem. Journ. (russ.) **11**, 91 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107, II**, 908 (1936).

und dann wird die Lösung 10 min lang zum Sieden erhitzt; nach Verdünnen mit weiteren 25 *ccm* Wasser gibt man 20 *ccm* 0,1 n-Oxalsäure-Lösung hinzu und titriert deren Überschuß mit Permanganatlösung zurück. Zwischen dieser Methode und der direkten Bestimmung der Reaktionsfähigkeit soll eine sehr gute Übereinstimmung in den Ergebnissen bestehen.

Für die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks haben H. E. Blayden und H. L. Riley[1]) ebenfalls ein „nasses" Verfahren angegeben. Bei diesem wird 1 *g* der feingepulverten Koksprobe bei 100° C durch ein Gemisch von Chrom- und Phosphorsäure zersetzt und die dabei entwickelte Kohlensäure mengenmäßig bestimmt. Als oxydierendes Mittel werden 50 *ccm* einer Lösung von 20 *g* Kaliumdichromat in 100 *ccm* Phosphorsäure (D 1,75) verwendet. Die Versuchseinrichtung besteht aus einem Umsetzungskolben und einem Paar abwechselnd einschaltbarer Natronkalkrohre, sodaß man die Kohlensäureentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit beobachten kann. Durch das Gerät wird ein von Kohlensäure befreiter Luftstrom langsam durchgeleitet.

Bei diesem Verfahren bilden sich während der Verbrennung keine merklichen Mengen löslicher organischer Stoffe und von Kohlenoxyd. Das Verhalten der Koksproben ist je nach der Natur des Kokses und seiner Oberflächenbeschaffenheit sehr verschiedenartig. Graphit und Elektrodenkohle ergeben die höchste, Diamant und Zuckerkohle die geringste Kohlensäureentwicklung. Daraus wird geschlossen, daß die Unterschiede im Graphitgehalt der Kokssorten den Ausschlag geben für deren Reaktionsfähigkeit. Vergleichende Versuche mit im Laboratorium und im Betrieb erzeugtem Koks ergaben eine sehr gute Übereinstimmung der Werte.

Es wird angenommen, daß der amorphe Kohlenstoff dadurch entstanden ist, daß Graphit andere Elemente in sehr beständiger Form aufnehmen kann, wodurch das Atomgitter verändert wird und damit ganz andere Eigenschaften herbeigeführt werden. Ausschlaggebend für die Verbrennlichkeit von Koks ist dessen Graphitgehalt, der seinerseits durch die Art der organischen Verbindungen der Kohle bestimmt wird.

Schließlich wurde noch die Reaktionsfähigkeit von Koksen aus den Kohlegefügebestandteilen Clarit, Vitrit, Durit und Fusit bestimmt.

Im Gegensatz dazu hat P. Dombrovsky[2]) festgestellt, daß die Oxydation des Kokses mit Chrom-Schwefelsäure nicht der thermischen Vergasung parallel geht. Dies hat seinen Grund darin, daß Koks und Graphit einer Oxydation durch eine Lösung stärker widerstehen als einem Angriff durch Kohlendioxyd oder Wasserdampf bei hoher Temperatur. Ebenso wird mit Recht darauf hingewiesen, daß die Zündtemperatur eines Kokses in keiner bestimmten Beziehung zu dessen Reaktionsfähigkeit steht.

Eine verbesserte Methode zur Ermittlung der Reaktionsfähigkeit von Koksen mit Kohlendioxyd haben D. A. Reynolds

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 159 T (1935). — [2]) Plyn a Voda **16**, 120 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2065 (1936).

und J. D. Davis[1]) angegeben. Das Gerät, das zur Untersuchung des Verhaltens von 10,5 *ccm* Koks gegen Kohlendioxyd bei 850° dient, wird beschrieben und abgebildet. Ferner werden die Ergebnisse der Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von Koksen, die aus fünf verschiedenen Kohlen bei verschiedenen Temperaturen hergestellt sind, mitgeteilt. Es zeigt sich, daß, je höher die Temperatur des Verkokens einer gegebenen Kohlensorte war, um so niedriger die Reaktionsfähigkeit der entsprechenden Kokse ist, und daß diese Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit besonders dann ausgeprägt werden, wenn die Verkokungstemperaturen zwischen 700° und 900° lagen. Mit dem Gehalt an fixem Kohlenstoff der Ausgangskohle steht die Reaktionsfähigkeit des Kokses nicht in direktem Zusammenhang.

Versuche zur vergleichsweisen laboratoriumsmäßigen Bestimmung der Zündtemperaturen von Koksen in einem Schachtofen und in einem elektrisch geheizten Horizontalofen haben W. S. Brown und J. H. Jones[2]) durchgeführt, um festzustellen, in welcher Weise die Zündtemperatur von den Versuchsbedingungen abhängt. Als Zündtemperatur wird die Mindesttemperatur eines Kokses bezeichnet, bei der die Reaktion mit Sauerstoff oder mit Luft derart vor sich geht, daß die erzeugte Wärme die Wärmeabgabe an die Umgebung übersteigt. Es zeigte sich zunächst, daß die Zündtemperatur mit steigendem Rohrdurchmesser abfällt. Dies ging so weit, daß der Zündpunkt von Hochtemperaturkoks im Schachtofen bei Benutzung von Luft niedriger liegt als bei Versuchen im Quarzrohr bei Verwendung von Sauerstoff, da Zündtemperaturunterschiede von mehr als 100° auftreten können. Für Zündpunktsbestimmungen von Koks wird daher ein Mindestquerschnitt des Rohres von 20 *qcm* vorgeschlagen. Hieran schließen sich mathematische Betrachtungen über die Vorgänge beim Erhitzen von Koks unter gleichzeitigem Einleiten von Luft oder Sauerstoff an.

Für die Kohlenstoffbestimmung von Schwelkoks durch Verbrennung in der calorimetrischen Bombe haben A. N. Baschkirow und S. G. Kosteljanskaja[3]) das folgende vereinfachte Verfahren empfohlen: In die Bombe werden vor der Verbrennung 25—30 *ccm* 2 n-Natronlauge eingefüllt; nach der Zündung läßt man sie noch etwa 15 min lang stehen und titriert nach Öffnen der Bombe die Lösung mit Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indikator.

Für die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Elektrodenkoks, Ölkoks, Pechkoks und ähnlichen Produkten ist nach Untersuchungen von M. E. Neumark und I. G. Petrenko[4]) die Tiegelmethode ungeeignet. Die besten Ergebnisse werden beim Erhitzen des Kokses in einem Quarzrohr auf 950—1100° unter einem Druck von 2 *mm* Quecksilber erhalten. H. Brückner.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 33 (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 81 T (1936). — [3]) Chem. festen Brennstoffe (russ.) **5**, 850 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3616 (1935). — [4]) Koks u. Chem. (russ.) **4**, Nr. 8, 66 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1643 (1935).

Torf. Kolloidchemische Untersuchungen über den Wassergehalt von Torf haben A. Dumanski und M. Tschapek[1]) veröffentlicht. Es wird vorgeschlagen, den Wassergehalt im Torf wie folgt zu unterteilen: 1. chemisch, 2. physikalisch, 3. osmotisch gebundenes Wasser und 4. in Ultraporen, Capillaren und Nichtcapillaren enthaltenes Wasser. Daran anschließend wird das Verhalten der verschiedenen Wasserbindungsarten bei der Druckentwässerung, der Durchdämpfung und der Elektroosmose besprochen.

Für die Bestimmung des Huminsäuregehaltes von Torf haben E. W. Rakowski und T. M. Poljakowa[2]) eine Methode vorgeschlagen, die für den gleichen Zweck früher[3]) für Braunkohle ausgearbeitet worden ist und auf folgenden Reaktionen beruht:

$$2\,\mathrm{Hum\,H} + \mathrm{Ca(CO_2CH_3)_2} = \mathrm{Hum_2Ca} + 2\,\mathrm{CH_3COOH}$$
$$2\,\mathrm{Hum\,Na} + \mathrm{Ca(CO_2CH_3)_2} = \mathrm{Hum_2Ca} + 2\,\mathrm{CH_3COONa}$$
$$\mathrm{(Hum)_2Ca} + 2\,\mathrm{CH_3COONa} = 2\,\mathrm{Hum\,Na} + \mathrm{Ca(CO_2CH_3)_2}.$$

Der Humifizierungsgrad eines Torfes läßt sich durch Schütteln des zersetzten Torfes mit Calcium- und Natriumacetat bestimmen.

Einen Versuch, den Zersetzungsgrad von Torf nach dem Raumgewicht zu bestimmen, hat N. Pjawtschenko[4]) unternommen. Die Methode beruht darauf, aus dem Volumengewicht die Humifikationsstufe zu berechnen. H. Brückner.

Über die Bestimmung von Ameisensäure in industrieller Milchsäure führt A. Jamet[5]) folgendes aus: Man hat das Produkt zunächst qualitativ zu prüfen. Milchsäure riecht süßlich, Ameisensäure stechend und dieser stechende Geruch wird schon bei einem Gehalt von 2% bemerkbar. Hat man diesen stechenden Geruch festgestellt, dann gibt das spezifische Gewicht in Baumé-Graden weiteren Aufschluß. Liegt dies unter 18° Bé, so ist das Muster schon des Ameisensäurezusatzes verdächtig. Reine technische Milchsäure mit einem Gehalt von 50% spindelt zwischen 18 und 20° Bé, während eine Ameisensäure der gleichen Acidität nur 8,45° Bé bei 20° C zeigt. Allerdings kann der findige Fälscher dieses spezifische Gewicht durch Zusatz neutraler und dichterer Stoffe wieder ausgleichen; man hat also noch andere qualitative Prüfungen vorzunehmen, welche sich auf die reduzierenden Eigenschaften der Ameisensäure gründen. Und zwar a) die Reaktion mit Silbernitrat, die in der Wärme einen sofortigen dunkelroten Niederschlag liefert, welcher sehr verschieden von dem erscheint, den unter gleichen Bedingungen die Milchsäure gibt; b) die Reaktion mit Quecksilberchlorid, welches in der Wärme sofort einen weißlichen, reichlichen Niederschlag liefert, während Milchsäure erst nach längerer Zeit einen leichten braunen Niederschlag gibt. Um jede Unsicherheit auszuschalten, soll man die beiden Reaktionen mit

[1]) Colloid Journ. (russ.) **2**, 95 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2058 (1936). — [2]) Chem. festen Brennstoffe (russ.) **4**, 129 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3156 (1934). — [3]) W. Fuchs und O. Horn, vergl. diese Ztschrft. **95**, 363 (1933). — [4]) Torf-Ind. (russ.) 1935, Nr. 6, 34; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 481 (1936). — [5]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles II, 936 (1935).

den flüchtigen Säuren, die man durch Destillation aus dem Muster gewinnt, wiederholen. — Quantitative Bestimmung der Ameisensäure. Die einfache Destillation, wie sie bisher gebräuchlich war, gibt keine zuverlässigen Resultate. Der Verfasser hat dagegen sehr befriedigende Ergebnisse durch Übertreiben mit Wasserdampf erhalten und benutzt dazu den in Abb. 6 schematisch abgebildeten einfachen Apparat. Dieser besteht aus einem größeren Kolben A mit Sicherheitsrohr B, der zu $^9/_{10}$ mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Er ist durch das Rohr C mit dem Destillierkolben D von 500 *ccm* Inhalt verbunden, welcher 50 *ccm* der zu untersuchenden Säurelösung enthält. Den freien Teil des Rohres C isoliert man zweckmäßig gegen Abkühlung durch Umwickeln mit Asbestschnur. Der Kolben D wird mittels eines Kjeldahldestillationsaufsatzes mit einem schräg abwärts gerichteten, geraden Liebigkühler E verbunden, der am unteren Ende einen Vorstoß F trägt, durch welchen das Destillat in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben tritt, der bei 350 *ccm* eine Strichmarke trägt. Kolben A wird sodann mittels einer genügend starken Bunsenflamme zum Kochen und Kolben D mit einer entsprechend verkleinerten Flamme so erhitzt, daß der Flüssigkeitsstand in D bestehen bleibt (man markiert diesen Stand zweckmäßig mittels eines ringsum geführten Striches mit einem Fettstift). Man notiert die Zeit, zu der die ersten Tropfen des Destillats übergehen, und sammelt 350 *ccm*, wozu etwa 45 min Heizdauer gebraucht werden, ersetzt den Auffangekolben durch einen anderen von 125 *ccm*, welcher eine Marke bei 50 *ccm* trägt, und sammelt darin weitere 50 *ccm*. Beide Fraktionen des Destillats werden sofort mit n-Natronlauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator titriert: 1 *ccm* n-Natronlauge = 0,046 *g* H.COOH. Wenn das für das Volumen von 350 *ccm* gefundene Ergebnis, auf Ameisensäure berechnet und auf 100 *g* des Musters bezogen, zwischen 1 und 8% beträgt, so vernachlässigt man die Säuremenge, welche den zusätzlichen 50 *ccm* entspricht; ist dagegen die für die 350 *ccm* Destillat gefundene Säuremenge größer, so fügt man auch die in den 50 *ccm* der zweiten Fraktion gefundene Säuremenge hinzu. Liegt die Menge der so gefundenen Ameisensäure bei oder unter 1%, so wird die Probe als nicht verfälscht betrachtet. Die Erklärung für dieses Vorgehen ist folgende: Versuchsfehler liegen in dem Umstand, daß die Differenz der Siedepunkte der Gemische dem Verhältnis der beiden Säuren entspricht. Der Versuchsfehler fällt rasch bei Gehalten von 1—7% Ameisensäure, übersteigt aber nicht 1%. Er ist in diesen Fällen positiv und verursacht somit zu hohe Ergebnisse.

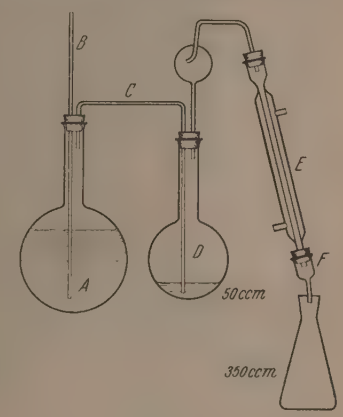


Abb. 6.

Bei höherem Ameisensäuregehalt (über 10%) wächst der Fehler; er wird dann negativ und die Ergebnisse werden zu niedrig. Man kann ohne Korrektur auskommen, wenn man durch Zusatz von reiner, ameisensäurefreier Milchsäure den Milchsäuregehalt des Gemisches so weit erhöht, daß der Ameisensäuregehalt unter 10% bleibt. Man hat z. B. in einer ersten Bestimmung gefunden: 15% reine Ameisensäure und 25% reine Milchsäure. Dann gibt man zu 50 *ccm* des Musters so viel reine Milchsäure an Gewicht hinzu und ergänzt mit Wasser auf 100 *g*, daß die Mischung 7,5% reine Ameisensäure und 38% reine Milchsäure enthält, nimmt dann 50 *ccm* des Gemisches, füllt auf 500 *ccm* auf und nimmt von dieser Verdünnung 50 *ccm* zur Destillation. Das so gefundene Ergebnis ist als genau zu betrachten. Die Arbeit bringt einige Kontrollanalysen, welche zeigen, daß die Versuchsfehler zwischen $+0{,}75$ und $-1{,}7$ *g* liegen, also für die Gehalte über 10% Ameisensäure bis zu 52,6% Ameisensäure, auf absolute Milchsäure umgerechnet, zwischen $+0{,}7$% und $-5{,}0$% betragen können, was für praktische Zwecke als genügende Genauigkeit bezeichnet werden kann. K. Fresenius.

Druckfehler-Berichtigung.

In Heft 7/8 des Bandes **110** muß es auf Seite 245, Zeile 1 von oben, heißen „*mg* Mn“ statt „*mg* Cu“.

Der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Genauigkeit der Chrombestimmung in Stählen nach dem Persulfat-Silbernitrat-Verfahren.

Von

Prof. Dr. Th. Döring.

Institut für angewandte Chemie an der Bergakademie Freiberg.

[Eingegangen am 25. Oktober 1937.]

Auf Grund des von E. Schiffer und P. Klinger[1]) erstatteten Berichtes Nr. 75 des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute ist von den praktisch angewendeten Methoden zur Bestimmung des Chroms in Stählen das von M. Philips[2]) angegebene Persulfat-Silbernitrat-Verfahren mit nachfolgender oxydimetrischer Bestimmung der Chromsäure als das beste zu bezeichnen. Es ist rasch durchführbar, auch auf fast alle Sonderstähle anwendbar und läßt bei richtiger Ausführung an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Dieses Verfahren besteht bekanntlich darin, daß die Lösung der Stahlprobe in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure nach Oxydation des Ferrosulfats und restloser Zerstörung der ausgeschiedenen Chromcarbide in verdünntem Zustand mit etwas Silbersalzlösung und einer überschüssigen Menge Ammoniumpersulfatlösung erhitzt wird, wobei alles Chrom in Chromsäure und das Mangan in Permangansäure übergeführt wird. Nachdem die letztere und der Persulfatüberschuß durch Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure oder Natriumchloridlösung und 10 min langes Kochen zerstört worden ist, wird die abgekühlte Lösung nach Zugabe von Manganosulfat-Phosphorsäurelösung mit einer gemessenen überschüssigen Menge einer eingestellten Ferrosulfatlösung versetzt; deren nicht zur Reduktion der Chromsäure verbrauchter Anteil wird dann mit einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Eisentiter zurücktitriert.

Aus den Untersuchungen von K. Elbs und O. Schönherr[3]), von A. Baeyer und V. Villiger[4]), von M. Mugdan[5]), von R. Kempf[6])

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **4**, 7 (1930/31). — [2]) Stahl u. Eisen **27**, 1164 (1907); vergl. diese Ztschrft. **48**, 305 (1909). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **1**, 417, 470 (1895). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 853 (1901). — [5]) Ztschrft. f. Elektrochem. **9**, 719 (1903). — [6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 3966 (1905).

und von H. Palme[1]) geht übereinstimmend hervor, daß beim Erhitzen schwefelsaurer Alkalipersulfatlösungen neben Caroscher Säure und Schwefelsäure auch Wasserstoffperoxyd entsteht, dessen Menge bei niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen nur gering, bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen aber sehr beträchtlich ist. Durch Wasserstoffperoxyd wird aber bekanntlich die Chromsäure in schwefelsaurer Lösung unter vorübergehender Bildung der wenig wärmebeständigen blauen sogenannten Überchromsäure[2]) in Chromisulfat übergeführt und dadurch der oxydimetrischen Bestimmung entzogen. Es ist daher zu erwarten, daß das Philipsverfahren nur dann richtige Chromwerte liefern wird, wenn beim Erhitzen der schwefelsauren Stahllösung mit der Ammoniumpersulfatlösung die Konzentration des Lösungsgemisches an freier Schwefelsäure eine gewisse, bisher noch unbekannte Höchstgrenze nicht überschreitet. Diese durch eine systematische Untersuchung festzulegen, erschien mir umso wünschenswerter, als die aus den zahlreichen bisher bekannt gewordenen Vorschriften für die Ausführung des Philipsverfahrens errechnete Schwefelsäurekonzentration der mit der Ammoniumpersulfat- und Silbersalzlösung versetzten Stahllösung zwischen so weiten Grenzen schwankt, daß man versucht sein könnte, ihr keine besondere Beachtung beizumessen.

Zunächst wurde der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf schwefelsaure Chromsäurelösungen beim Erhitzen derselben mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbersalz festgestellt. Zu diesem Zwecke wurden abgemessene Mengen einer reinen Kaliumdichromatlösung von genau bekanntem Chromtrioxydgehalt mit abgemessenen steigenden Mengen reiner 62%iger Schwefelsäure, je 7 *ccm* 0,8%iger Silbersulfatlösung und verschiedenen Mengen Ammoniumpersulfat in Form einer frisch hergestellten und filtrierten 20%igen Lösung versetzt; diese Lösungsgemische wurden nach Verdünnung auf je 170 *ccm* Gesamtvolumen in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler[3]) allmählich zum Sieden erhitzt und dann zur völligen Zersetzung des Persulfatüberschusses $1^1/_2$ Stdn. lang im Sieden erhalten. In den erkalteten Lösungen wurde nach Ausfällung des Silbers durch einige Tropfen Salzsäure die Chromsäure nach dem üblichen oxydimetrischen Verfahren bestimmt.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle I (S. 51) zusammengestellt.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **112**, 97 (1920); vergl. diese Ztschrft. **63**, 260 (1923). — [2]) Nach R. Schwarz und H. Giese [Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 872 (1932)] besitzt diese Verbindung nicht die ihr früher zugeschriebene Formel $HCrO_5$, sondern ist ein Chromperoxyd von der Zusammensetzung CrO_5. — [3]) Dieser wurde angewendet, um während des Kochens der Lösungen eine Änderung ihrer Schwefelsäurekonzentration auszuschließen.

Tabelle I.

Nummer des Versuchs	Angewendete Menge		Das Lösungsgemisch (170 *ccm*) war zu Beginn des Versuchs in bezug auf freie Schwefelsäure	Gefundene Menge	Von der angewendeten Menge an Cr^{VI} waren in Cr^{III} übergeführt worden	
	Cr^{VI}	Ammoniumpersulfat		Cr^{VI}		
	g	*g*		*g*	*g*	%
1	0,0691	8,5	2,0 normal	0,0691	0	0
2	0,0691	13,6	2,0 „	0,0691	0	0
3	0,0699	8,5	2,5 „	0,0699	0	0
4	0,0697	13,6	2,5 „	0,0696	0,0001	0,14
5	0,0699	8,5	3,0 „	0,0699	0	0
6	0,0699	11,0	3,0 „	0,0698	0,0001	0,14
7	0,0699	13,6	3,0 „	0,0697	0,0002	0,29
8	0,0697	3,4	3,5 „	0,0697	0	0
9	0,0699	8,5	3,5 „	0,0699	0	0
10	0,0697	11,0	3,5 „	0,0696	0,0001	0,14
11	0,0697	13,6	3,5 „	0,0695	0,0002	0,29
12	0,0697	3,4	4,0 „	0,0697	0	0
13	0,0697	6,0	4,0 „	0,0696	0,0001	0,14
14	0,0699	8,5	4,0 „	0,0695	0,0004	0,57
15	0,0697	13,6	4,0 „	0,0693	0,0004	0,57
16	0,0697	3,4	4,5 „	0,0695	0,0002	0,29
17	0,0697	6,0	4,5 „	0,0693	0,0004	0,57
18	0,0697	8,5	4,5 „	0,0693	0,0004	0,57
19	0,0697	11,0	4,5 „	0,0694	0,0003	0,43
20	0,0697	3,4	5,0 „	0,0694	0,0003	0,43
21	0,0697	6,0	5,0 „	0,0693	0,0004	0,57
22	0,0697	11,0	5,0 „	0,0693	0,0004	0,57
23	0,0697	13,6	5,0 „	0,0692	0,0005	0,72
24	0,0697	3,4	5,5 „	0,0680	0,0017	2,44
25	0,0697	6,0	5,5 „	0,0665	0,0032	4,59
26	0,0699	8,5	5,5 „	0,0614	0,0085	12,16
27	0,0697	11,0	5,5 „	0,0575	0,0122	17,50
28	0,0691	3,4	6,0 „	0,0601	0,0090	13,02
29	0,0691	6,0	6,0 „	0,0514	0,0177	25,61
30	0,0699	8,5	6,0 „	0,0437	0,0262	37,48
31	0,0697	11,0	6,0 „	0,0281	0,0416	59,68
32	0,0697	3,4	6,5 „	0,0487	0,0210	30,15
33	0,0697	6,0	6,5 „	0,0340	0,0357	51,22
34	0,0699	8,5	6,5 „	0,0305	0,0394	56,37
35	0,0697	11,0	6,5 „	0,0158	0,0539	77,33
36	0,0697	3,4	7,0 „	0,0433	0,0264	37,88
37	0,0697	6,0	7,0 „	0,0191	0,0506	72,60
38	0,0686	8,5	7,0 „	0,0101	0,0585	85,28
39	0,0697	11,0	7,0 „	0,0003	0,0694	99,57
40	0,0699	8,5	7,5 „	0,0001	0,0698	99,86

Unter Berücksichtigung der kleinen Ungenauigkeiten, die bei der Ausführung der oxydimetrischen Chromsäurebestimmung beim Zupipettieren der überschüssigen Ferrosulfatlösung, bei deren Titerstellung mit einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung üblicher Konzentration und der permanganometrischen Rücktitration des Ferrosulfatüberschusses auch bei sorgfältigstem Arbeiten nicht ganz auszuschließen sind, dürfte der mittlere Fehler dieser Bestimmungsmethode auf etwa $\pm 0{,}0002\,g$ Chrom zu veranschlagen sein.

Aus den in der Tabelle I (S. 51) zusammengestellten Ergebnissen der Versuche 1 bis 40 geht hiernach hervor, daß in schwefelsauren Chromsäurelösungen, die in bezug auf freie Schwefelsäure weniger als 4,0 normal sind, selbst beim Erhitzen mit bis zu 13,6 *g* Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbersulfat[1]) eine Chromisalzbildung durch das aus dem Persulfat entstehende Wasserstoffperoxyd noch nicht eintritt. Sie macht sich aber bereits schwach bemerkbar, wenn die Chromsäurelösung zu Beginn des Versuchs 4,0 normal in bezug auf freie Schwefelsäure ist und bei einem Volumen von 170 *ccm* mit 8,5 *g* oder mehr Ammoniumpersulfat erhitzt wird. Sie wird schon sehr beträchtlich, wenn die Lösung in bezug auf freie Schwefelsäure 5,5 normal ist und erstreckt sich selbst bei Anwendung von nur 3,4 *g* Ammoniumpersulfat bereits auf 30% des ursprünglich vorhandenen Chromat-Ions, wenn die Lösung zu Beginn des Versuchs 6,5 normal in bezug auf freie Schwefelsäure ist.

Ein deutlicher Einfluß der angewendeten Persulfatmenge auf den der Reduktion anheimfallenden Anteil der Chromsäure gibt sich erst dann zu erkennen, wenn die Lösung zu Beginn des Versuchs mehr als 5,0 normal in bezug auf freie Schwefelsäure ist. Er äußert sich darin, daß dieser Anteil bei anfänglich gleicher Schwefelsäurekonzentration mit wachsender Persulfatmenge zunimmt (siehe die Versuche 24—27, 28—31, 32—35 und besonders 36—39). Es ist dies darauf zurückzuführen, daß mit zunehmender Menge an Persulfat nicht nur die bei dessen Zersetzung in stark schwefelsauren heißen Lösungen entstehende Wasserstoffperoxydmenge, sondern auch die dabei frei werdende und die Säurekonzentration der Lösung erhöhende Schwefelsäuremenge größer wird.

Es galt nun, die Schwefelsäurekonzentration festzustellen, bis zu welcher das bei Ausführung des Philipsverfahrens stets als Chromi-

[1]) Beim Erhitzen von silbersalzfreien schwefelsauren Kaliumdichromatlösungen mit 8,5 *g* gelöstem Ammoniumpersulfat tritt, wie sich aus einer in genau gleicher Weise, aber ohne Zusatz von Silbersulfat nebenbei durchgeführten Versuchsreihe ergab, eine merkbare Chromisalzbildung durch das aus dem Persulfat entstehende Wasserstoffperoxyd schon dann ein, wenn das Lösungsgemisch in bezug auf freie Schwefelsäure anfangs 2,5 normal ist. Sie erstreckt sich dann in 4 n-schwefelsaurer Lösung bereits auf 30% des ursprünglich vorhandenen Chromat-Ions und sogar auf 100% desselben, wenn die Lösung vor dem Erhitzen 6,0 n in bezug auf freie Schwefelsäure ist.

sulfat vorliegende Chrom durch Erhitzen seiner schwefelsauren Lösung mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbersalz quantitativ in Chromsäure übergeführt wird, ohne daß eine teilweise und durch den vorhandenen Persulfatüberschuß nicht mehr rückgängig zu machende Reduktion derselben durch das aus dem Persulfat entstehende Wasserstoffperoxyd eintritt. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von weiteren Versuchen vorgenommen, deren zahlenmäßige Ergebnisse in der folgenden Tabelle II zusammengestellt sind.

Tabelle II.

Nummer des Versuchs	Angewendete Menge		Zu Beginn des Versuchs war das Lösungsgemisch (170 *ccm*) in bezug auf freie Schwefelsäure	Gefundene Menge Cr^{VI}	Von der angewendeten Chrommenge lagen nach Beendigung des Versuches als $Cr^{...}$ vor	
	$Cr^{...}$	Ammoniumpersulfat				
	g	*g*		*g*	*g*	%
1	0,0693	8,5	2,0 normal	0,0693	0	0
2	0,0866	8,5	2,0 „	0,0866	0	0
3	0,1385	8,5	2,0 „	0,1384	0,0001	0,07
4	0,0693	13,6	2,0 „	0,0694	—0,0001	—0,14
5	0,0693	3,4	2,8 „	0,0691	0,0002	0,29
6	0,0346	8,5	3,0 „	0,0345	0,0001	0,29
7	0,0346	8,5	3,0 „	0,0344	0,0002	0,58
8	0,0519	8,5	3,0 „	0,0518	0,0001	0,19
9	0,0693	8,5	3,0 „	0,0693	0	0
10	0,0693	8,5	3,0 „	0,0693	0	0
11	0,1385	8,5	3,0 „	0,1383	0,0002	0,14
12	0,1732	8,5	3,0 „	0,1732	0	0
13	0,0693	13,6	3,0 „	0,0693	0	0
14	0,0693	8,5	3,5 „	0,0689	0,0004	0,58
15	0,0693	3,4	3,8 „	0,0686	0,0007	1,01
16	0,0693	8,5	4,0 „	0,0680	0,0013	1,88
17	0,0866	3,4	4,5 „	0,0502	0,0364	42,03
18	0,0693	3,4	5,0 „	0,0326	0,0366	52,81
19	0,0693	8,5	5,0 „	0,0434	0,0259	37,37
20	0,0693	3,4	6,0 „	0,0324	0,0369	53,25
21	0,0693	8,5	6,0 „	0,0001	0,0692	99,86[1])
22	0,0693	8,5	7,0 „	0,0001	0,0692	99,86[1])

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß abgemessenen Mengen einer reinen Chromisulfatlösung von genau bekanntem Chrom-

[1]) Bei den Versuchen 21 und 22 enthielt die Lösung nach beendigter Erhitzung noch erhebliche Mengen von Wasserstoffperoxyd (0,0358 *g* bezw. 0,1663 *g*).

gehalt in einem Kolben gemessene steigende Mengen reiner 62%iger Schwefelsäure, je 7 *ccm* 0,8%iger Silbersulfatlösung und gemessene Mengen einer frisch bereiteten 20%igen Ammoniumpersulfatlösung zugesetzt wurden. Nach Verdünnung auf je 170 *ccm* Gesamtvolumen wurden diese Lösungsgemische bei aufgesetztem Rückflußkühler zur Überführung des Chromi-Ions in Chromat-Ion ganz allmählich bis zum Sieden erhitzt und anschließend zwecks völliger Zerstörung des Persulfatüberschusses $1^1/_2$ Stdn. lang im Sieden erhalten. In den erkalteten Lösungen wurde nach Ausfällung des Silbers durch einige Tropfen Salzsäure die Chromsäure in üblicher Weise oxydimetrisch bestimmt.

Aus den Ergebnissen der Versuche 1 bis 22 geht hervor, daß in einer reinen schwefelsauren Chromisulfatlösung die Chrombestimmung nach dem Philipsverfahren — unabhängig vom angewendeten Persulfatüberschuß — innerhalb der Fehlergrenzen (siehe S. 52) noch genau ausfällt, wenn die mit Silbersalz und Ammoniumpersulfat versetzte Lösung vor dem Erhitzen nicht über 3,0 normal in bezug auf freie Schwefelsäure ist. Eine teilweise Reduktion der primär gebildeten Chromsäure durch das aus dem Persulfat entstehende Wasserstoffperoxyd, die auch durch den noch verbliebenen Persulfatüberschuß nicht wieder rückgängig zu machen ist, wird aber bereits dann bemerkbar, wenn die Lösung in bezug auf freie Schwefelsäure bei Anwendung eines großen Persulfatüberschusses (8 *g*) anfänglich 3,5 normal, bei Anwendung eines geringen Persulfatüberschusses (3 *g*) 3,8 normal ist (siehe Versuch 14 und 15). Ist die Lösung in bezug auf freie Schwefelsäure anfänglich 5,0 normal, so beläuft sich der wiederzersetzte Anteil der Chromsäure je nach dem angewendeten größeren oder geringeren Persulfatüberschuß sogar auf 37—53% der ursprünglich vorhandenen Chrommenge (siehe Versuch 19 und 18).

Die Konzentration an freier Schwefelsäure, die zwecks quantitativer und bestehenbleibender Überführung des Chromi-Ions in Chromat-Ion durch Erhitzen einer schwefelsauren Chromisulfatlösung mit Ammoniumpersulfat unter Zugabe von Silbersalz nicht überschritten werden darf, liegt also noch erheblich unter derjenigen, welche bei gleicher Behandlung einer schwefelsauren Chromsäurelösung zu einer beginnenden Chromisalzbildung durch das aus dem Persulfat entstehende Wasserstoffperoxyd führt.

Um den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Genauigkeit der nach dem Philipsverfahren durchgeführten Chrombestimmung in Stählen zahlenmäßig festzulegen, wurden schließlich noch die folgenden Versuche 1 bis 30 vorgenommen, deren Ergebnisse in der Tabelle III (S. 55) zusammengestellt sind. Angewendet wurden hierzu drei reine Chromstähle, von denen Stahl I 4,04% Cr und 0,51% C, Stahl II 10,35% Cr und 0,49% C, Stahl III 29,49% Cr und 0,65% C enthielt, und ein Chromwolframstahl IV mit 4,60% Cr, 19,60% W und 0,69% C.

Tabelle III.

Nummer des Versuchs	Ausführungsart	Angewendete Menge und Nummer des Stahles	Vorhandene Chrommenge *g*	Angewendete Menge Ammoniumpersulfat *g*	Die mit Ammoniumpersulfat und Silbersalz versetzte, auf etwa 320 *ccm* verdünnte Stahllösung war in bezug auf freie Schwefelsäure	Gefundene Chrommenge *g*	Abweichung der gefundenen Chrommenge von der vorhandenen *g*	Abweichung der gefundenen Chrommenge von der vorhandenen %
1	A	1,0358 *g* I	0,0419	3,0	1,5 normal	0,0419	0	0
2	B	1,0937 *g* I	0,0442	3,0	1,9 „	0,0442	0	0
3	A	1,0471 *g* I	0,0423	3,0	1,9 „	0,0422	— 0,0001	— 0,15
4	A	1,1250 *g* I	0,0455	3,0	2,4 „	0,0452	— 0,0003	— 0,61
5	A	1,1108 *g* I	0,0449	3,0	2,9 „	0,0351	— 0,0098	— 21,76
6	B	1,0902 *g* I	0,0440	6,4	3,3 „	0,0430	— 0,0010	— 2,37
7	A	1,0743 *g* I	0,0434	3,0	3,4 „	0,0167	— 0,0267	— 38,46
8	A	1,0248 *g* I	0,0414	5,0	3,4 „	0,0399	— 0,0015	— 3,72
9	A	0,5324 *g* II	0,0551	3,0	1,6 „	0,0550	— 0,0001	— 0,17
10	B	0,5702 *g* II	0,0590	3,0	1,9 „	0,0590	0	0
11	B	0,5189 *g* II	0,0537	4,0	2,4 „	0,0535	— 0,0002	— 0,38
12	A	0,5425 *g* II	0,0562	4,0	2,9 „	0,0480	— 0,0082	— 14,44
13	A	0,5889 *g* II	0,0610	4,0	3,4 „	0,0352	— 0,0258	— 42,33
14	A	0,5363 *g* II	0,0555	6,0	3,3 „	0,0503	— 0,0052	— 9,40
15	B	0,5760 *g* II	0,0596	8,6	3,3 „	0,0581	— 0,0015	— 2,54
16	B	0,5096 *g* III	0,1503	6,0	1,4 „	0,1503	0	0
17	B	0,5114 *g* III	0,1508	6,0	1,8 „	0,1506	— 0,0002	— 0,14
18	A	0,4833 *g* III	0,1425	8,0	1,8 „	0,1423	— 0,0002	— 0,16
19	A	0,5298 *g* III	0,1562	9,0	2,3 „	0,1558	— 0,0004	— 0,28
20	A	0,4745 *g* III	0,1399	8,0	2,8 „	0,1042	— 0,0357	— 25,53
21	A	0,4592 *g* III	0,1354	8,0	3,3 „	0,0699	— 0,0655	— 48,39
22	A	0,5080 *g* III	0,1498	11,0	3,3 „	0,1057	— 0,0441	— 29,42
23	A	1,1147 *g* IV	0,0513	5,0	1,0 „	0,0515	+ 0,0002	+ 0,45
24	A	1,0456 *g* IV	0,0481	5,0	1,9 „	0,0483	+ 0,0002	+ 0,48
25	B	1,1018 *g* IV	0,0507	5,0	2,4 „	0,0506	— 0,0001	— 0,16
26	B	1,0450 *g* IV	0,0481	5,0	2,9 „	0,0444	— 0,0037	— 7,64
27	B	1,1113 *g* IV	0,0511	5,0	3,4 „	0,0368	— 0,0143	— 28,01
28	A	1,0386 *g* IV	0,0478	5,0	3,4 „	0,0326	— 0,0152	— 31,81
29	A	1,0324 *g* IV	0,0475	7,0	3,3 „	0,0447	— 0,0028	— 3,84
30	B	1,0885 *g* IV	0,0501	14,8	3,1 „	0,0489	— 0,0012	— 2,34

Von den Bestimmungen, bei denen die Einwage von Stahl I und IV etwa je 1 *g*, von Stahl II und III etwa je 0,5 *g* betrug (genau gewogen),

wurden die in Tabelle III (S. 55) mit A bezeichneten nach der von E. Schiffer und P. Klinger[1]) angegebenen Arbeitsvorschrift ausgeführt: Die Stahlmenge wurde mit je 60 *ccm* Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch [320 *ccm* Schwefelsäure (1:1) + 80 *ccm* 85%ige Phosphorsäure + 600 *ccm* Wasser] bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung erwärmt, die Lösung nach Zugabe von 10 *ccm* Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) bis zum Verschwinden der nitrosen Gase erhitzt und dann bis zum Abqualmen der Schwefelsäure eingedampft. Die wäßrige Lösung des Abdampfrückstandes wurde nach Zusatz der Silbersalzlösung und einer ausreichenden Menge 20%iger Ammoniumpersulfatlösung[2]) bei den Bestimmungen 1, 9, 18 und 23 ohne weiteres, bei den übrigen mit A bezeichneten Bestimmungen nach Zusatz gemessener Mengen 62%iger Schwefelsäure auf etwa 320 *ccm* verdünnt und nun in bekannter Weise weiter behandelt. Bei Ausführung der in Tabelle III (S. 55) mit B bezeichneten Bestimmungen wurde die Stahlprobe zunächst mit je 40 *ccm* Schwefelsäure (1:3) (bei dem wolframhaltigen Stahl unter Zugabe von 5 *ccm* 85%iger Phosphorsäurelösung) bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung erhitzt. Um die Oxydation mit Salpetersäure und das dann nötige zeitraubende Eindampfen bis zum Abqualmen der Schwefelsäure zu umgehen, wurde die etwas verdünnte Lösung nach Zugabe von 7 *ccm* 0,8%iger Silbersulfatlösung mit anteilweise zugegebener 20%iger Ammoniumpersulfatlösung unter häufigem Umschwenken so lange weiter erwärmt, bis alles Chromo- und Ferrosulfat oxydiert war und die letzten Carbidreste verschwunden waren. Hierzu waren selbst bei dem sehr chromreichen Stahl III nicht mehr als 6 *g* Ammoniumpersulfat erforderlich. Nach Zusatz einer zur Überführung des Chromisulfats in Chromsäure sicher ausreichenden Menge der Persulfatlösung wurden die Lösungen bei den Bestimmungen 2, 10 und 16 ohne weiteres, bei den übrigen mit B bezeichneten Bestimmungen nach Zugabe gemessener Mengen 62%iger Schwefelsäure auf etwa 320 *ccm* verdünnt und dann in üblicher Weise weiter behandelt.

Aus den in der Tabelle III (S. 55) zusammengestellten Untersuchungsresultaten geht übereinstimmend hervor, daß die Chrombestimmung in Stählen nach dem Philipsverfahren nur dann richtig ausfällt, wenn die mit Silbersalz und Ammoniumpersulfat versetzte und verdünnte schwefelsaure Stahllösung in bezug auf freie Schwefelsäure höchstens 2,3 bis 2,4 normal ist, also in 300 *ccm* nicht mehr als 19—20 *ccm* freie konz. Schwefelsäure enthält. Schon eine geringe Überschreitung dieser Konzentrationsgrenze, die hier noch etwas tiefer liegt als bei den vorher vorgenommenen Chrombestimmungen in einer eisen-

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **4**, 8 (1930/31). — [2]) Um einer vollständigen Überführung des Chromisulfats in Chromsäure sicher zu sein, empfiehlt es sich nach meinen Erfahrungen, etwa 6 *g* Ammoniumpersulfat für 0,1 *g* Chrom anzuwenden (bei wolframreichen Stählen etwas mehr).

und manganfreien Chromisulfatlösung (siehe S. 54), führt zu ganz unbrauchbaren, viel zu niedrigen Chromgehalten, wie die Ergebnisse der Bestimmungen 5, 12, 20 und 26 zeigen. Ohne Herabsetzung der Schwefelsäurekonzentration unter die angegebene Höchstgrenze läßt sich der Fehler selbst durch starke Erhöhung der Persulfatmenge nur verringern, nicht aber beseitigen (siehe die Bestimmungen 7 und 8, 14 und 15, 21 und 22, 28—30).

In der von E. Schiffer und P. Klinger empfohlenen Ausführungsform liefert demnach das Philipsverfahren stets richtige Chromwerte, da die Schwefelsäurekonzentration der vorschriftsgemäß verdünnten Stahllösung noch erheblich unter der zulässigen Grenze liegt. Dasselbe gilt auch für die Arbeitsweise, welche bei den mit B bezeichneten Bestimmungen eingehalten und auf S. 56 beschrieben worden ist, deren Anwendung sich aber bei der Untersuchung kohlenstoffreicher oder wolframhaltiger Chromstähle weniger empfiehlt.

Mikroanalyse der Kohlenhydrate in Pflanzenstoffen.

Von

S. M. Strepkov.

Aus der Universität Samarkand, U. S. S. R.

[Eingegangen am 16. Februar 1937.]

A. Die Prinzipien der Analyse.

Mikrobestimmung von Hexosen und Pentosen nebeneinander.

Die Hexosen werden ferricyanometrisch bestimmt, und zwar aus der Differenz vor und nach der Vergärung, die mit Hilfe von Saccharomyces cerevisiae erfolgt. Glucose, Fructose und Mannose werden durch diese Hefe rasch und vollständig vergoren, Galactose wird dagegen durch diesen Pilz sogar im Laufe von 3 Stdn. praktisch nicht angegriffen[1]). Aus der Differenz beider Bestimmungen ergibt sich der Gehalt an Galactose. Nach unseren Untersuchungen werden Glucose, Fructose und Mannose mit gleicher Intensität vergoren. Z. B. wird 1 *mg* Zucker in 2 *ccm* Lösung bei 30° im Laufe von 3 Stdn. quantitativ verarbeitet. Die gleiche Menge von Galactose wird in dem gleichen Zeitraum nicht angegriffen. Die Tab. I (S. 58) läßt die Ergebnisse dieser Untersuchungen im einzelnen erkennen.

Nach A. Harden und R. V. Norris[2]) wird die Galactose in Gegenwart von Phosphat (0,15%) leicht vergoren, wobei sich in gewissem

[1]) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., I, 1. Ergänzungswerk, S. 459 (1928). — [2]) Proc. Roy. Soc. of London, Ser. B. 82, 645 (1910); durch Chem. Zentrbl. 81, II, 1490 (1910).

Umfang Hexosephosphatkalium nach folgender Gleichung bildet[1]):
$2\,C_6H_{12}O_6 + 2\,K_2HPO_4 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5OH + C_6H_{10}O_4(PO_4K_2)_2 + 2\,H_2O$.
Beim Kochen wird dieses Salz unter Bildung von Fructose gespalten:

$$C_6H_{10}O_4(PO_4K_2)_2 + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2\,K_2HPO_4.$$

Das Hexosephosphatkalium besitzt reduzierende Eigenschaften; es wird ferner durch Bleiacetat ausgefällt[2]).

Tabelle I.

Dauer der Gärung	Glucose		Mannose						Galactose	
	1,0 *mg*		1,0 *mg*		0,5 *mg*		0,25 *mg*		1,0 *mg*	
	Unvergorener Zucker									
	mg	%	*mg*	%	*mg*	%	*mg*	%	*mg*	%
0 Stdn. 0 min	1,000	100,0	1,000	100,0	0,500	100,0	0,250	100,0	1,000	100,0
0 „ 15 „	0,780	78,0	0,778	77,8	0,080	16,0	0,005	2,0	1,001	100,1
0 „ 30 „	0,530	53,0	0,540	54,0	0,000	0,0	0,000	0,0	1,000	100,0
1 „ 0 „	0,285	28,5	0,283	28,3	—	—	—	—	1,003	100,3
1 „ 30 „	0,210	21,0	0,215	21,5	—	—	—	—	0,998	99,8
2 „ 0 „	0,150	15,0	0,146	14,6	—	—	—	—	1,002	100,2
2 „ 30 „	0,066	6,6	0,068	6,8	—	—	—	—	1,001	100,1
3 „ 0 „	0,000	0,0	0,000	0,0	—	—	—	—	1,003	100,3

Um festzustellen, in welcher Zeit Galactose in Gegenwart von Phosphat vergoren wird, wurde zu je 2 *ccm* Lösung mit 1,0 bezw. 0,50 und 0,25 *mg* Zuckergehalt 1 Tropfen 5%iger Dinatriumphosphatlösung (0,13—0,15%) hinzugefügt und sodann die Gärung im Thermostaten bei 30° C durchgeführt. Nach der Gärung wurde die entstandene Hexosephosphatsäure durch 1 Tropfen 5%iger Bleiacetatlösung ausgefällt und der Überschuß an Blei durch 1 Tropfen 10%iger Natriumsulfatlösung entfernt; darauf wurde durch eine Nutsche abfiltriert, der Niederschlag ausgewaschen und das Filtrat auf 10 *ccm* aufgefüllt.

In dem so erhaltenen Filtrat wurde sodann die unvergorene Galactose bestimmt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen findet sich in Tab. II (S. 59).

Auf diese Weise werden 0,25—0,50 *mg* Galactose in Gegenwart von Phosphat im Laufe von 10—12 Stdn. vergoren, während 1,0 *mg* im Laufe von 14 Stdn. nur zu 90% verarbeitet wird. Eine völlige Vergärung dieser Menge wird erst in 20 Stdn. erreicht.

Diese wesentlich anders geartete Vergärbarkeit der Galactose gibt die Möglichkeit, die Mannose, Glucose und Fructose von der Galactose

[1]) A. Harden und W. J. Young, Proc. Roy. Soc. of London, Ser. B. **82**, 321 (1910); durch Chem. Zentrbl. **81**, II, 1075 (1910). — [2]) W. J. Young, Proc. Roy. Soc. of London, Ser. B. **81**, 528 (1909); durch Chem. Zentrbl. **81**, I, 517 (1910).

zu trennen; ferner können aber auch durch Vergärung die Hexosen von den nicht vergärbaren Pentosen quantitativ getrennt werden.

Tabelle II.

Dauer der Gärung in Stunden	Galactose					
	1,0 *mg*		0,5 *mg*		0,25 *mg*	
	Unvergorener Zucker					
	mg	%	*mg*	%	*mg*	%
0	1,000	100,0	0,500	100,0	0,250	100,0
1	0,924	92,4	0,453	90,5	0,220	88,2
3	0,793	79,3	0,333	66,7	0,166	66,4
5	0,621	62,1	0,253	50,5	0,092	36,8
8	0,503	50,3	0,096	19,1	0,011	4,4
10	0,358	35,8	0,009	1,9	0,000	0,0
12	0,221	22,1	0,000	0,0	—	—
14	0,103	10,3	—	—	—	—

Die Feststellung der Reduktionswirkung der Hexosen und der Pentosen erfolgte mittels Lösungen von chemisch reinem Zucker; zur bequemeren Kontrolle wurde stets von einer der Glucoselösung entsprechenden Konzentration ausgegangen.

Der Gehalt des zu untersuchenden Zuckers in 2 *ccm* der Lösung schwankte zwischen 0,30 und 0,025 *mg*; von der alkalischen 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung wurden 2 *ccm* benutzt; das Erhitzen wurde im kochenden Wasserbad 15 min lang durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse sind in Tab. III aufgeführt:

Tabelle III.

Zuckergehalt in 2 *ccm* der Lösung	0,005 n-Natriumthiosulfat-Lösung[1])					
	Glucose	Mannose	Galactose	Invertzucker	Xylose	Arabinose
mg	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*
0,30	1,68	1,68	1,58	1,66	1,68	1,75
0,25	1,40	1,40	1,32	1,39	1,41	1,46
0,20	1,12	1,13	1,06	1,11	1,12	1,16
0,15	0,84	0,83	0,78	0,83	0,84	0,87
0,10	0,57	0,57	0,54	0,56	0,57	0,59
0,05	0,28	0,28	0,26	0,28	0,28	0,29
0,025	0,14	0,14	0,13	0,14	0,14	0,15

[1]) Mittelwert aus drei Bestimmungen, die untereinander um nicht mehr als 0,01—0,12 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung differierten.

Danach ist die Reduktionswirkung der Mannose, Xylose und der Glucose gleich, die des Invertzuckers = 0,99, die der Galactose = 0,94 und die der Arabinose = 1,04, wenn die Reduktionswirkung der Glucose 1 ist.

Auf Grund der Angaben der Tab. III (S 59) errechnet sich der Gehalt an Zucker in 2 *ccm* Lösung nach folgender Formel:

$$\text{Glucose, Mannose und Xylose} = 0{,}358 \cdot \frac{a-b}{a};$$

$$\text{Galactose} = 0{,}381 \cdot \frac{a-b}{a};\ \text{Invertzucker} = 0{,}360 \cdot \frac{a-b}{a}$$

$$\text{und Arabinose} = 0{,}343 \cdot \frac{a-b}{b}.$$

(a bezw. b = *ccm* verbrauchte 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung der Blind- bezw. der Versuchsbestimmung.)

Die Nachprüfung der Methode wurde an künstlich zusammengestellten Mischungen von reduzierenden Zuckern durchgeführt.

Die erste Mischung wurde wie folgt zusammengesetzt:

Arabinose 196,75 *mg*, Mannose 198,38 *mg*, Glucose 200,60 *mg*, Galactose 195,90 *mg* in 250 *ccm* Lösung.

Die zweite Mischung bestand aus:

Xylose 201,06 *mg*, Mannose 200,48 *mg* und Galactose 398,62 *mg* in 250 *ccm* Lösung.

Tabelle IV.

Menge der reduzierenden Zucker in 2 *ccm* Lösung, ausgedrückt in *ccm* 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung.

Bestimmung Nr.	Zuckermischung: I	II	I	II	I	II
	Gesamtmenge an reduzierenden Zuckern		Restliche Menge an reduzierenden Zuckern nach der Gärung			
			mit Phosphat		ohne Phosphat	
1	1,78	1,76	0,46	0,47	0,89	1,31
2	1,77	1,75	0,45	0,48	0,87	1,30
3	1,77	1,76	0,47	0,47	0,88	1,29
4	1,76	1,74	0,46	0,46	0,89	1,31
Mittelwert:	1,77	1,75	0,46	0,47	0,88	1,30

Von jeder dieser Mischungen wurden je zwei Proben von 25 *ccm* genommen und mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Von jeder verdünnten Lösung wurden wieder drei Proben von je 2 *ccm* entnommen. Die erste Probe davon wurde mit Wasser auf 10 *ccm* aufgefüllt. In der zweiten Probe wurde die Gärung mit Phosphat und in der dritten Probe die

Gärung ohne Phosphat durchgeführt. Die zweiten und dritten Proben wurden nach der Gärung mit Bleiacetat und Natriumsulfatlösung behandelt und nach Filtration durch eine Nutsche mit Wasser auf 10 *ccm* aufgefüllt.

Die Bestimmung der reduzierenden Stoffe wurde in allen Proben doppelt durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich in Tab. IV (S. 60) und V.

Tabelle V.

Menge der einzelnen Zuckerarten in den zu untersuchenden Lösungen.

Berechnung der einzelnen Zuckerarten in *ccm* $Na_2S_2O_3$-Lösung	Zuckergehalt				Zucker wiedergefunden in %
	gefunden			berechnet	
	0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	in 2 *ccm* der Lösung *mg*	in 100 *ccm* der Lösung *mg*	in 100 *ccm* der Lösung *mg*	
Mischung I:					
Gesamt-Menge an Hexosen 1,77–0,46 =	1,31	—	—	—	—
Mannose + Glucose 1,77—0,88 =	0,89	0,160	40,00	39,89	100,3
Galactose 0,88—0,46 =	0,42	0,080	20,00	19,59	102,1
Mischung II:					
Gesamt-Menge an Hexosen 1,75–0,47 =	1,28	—	—	—	—
Mannose 1,75–1,30 =	0,45	0,080	20,00	20,04	99,8
Galactose 1,30—0,47 =	0,83	0,158	39,50	38,86	99,1

Auf diese Weise kann man in 100 *ccm* der zu untersuchenden Lösung mit einem Gehalt von 300—320 *mg* an reduzierenden Zuckern diese mit einem Fehler von + 2,1 bis — 0,9% bestimmen.

Mikrobestimmung der Fructose neben Glucose[1]).

Wenn die Alkalinität der Reaktionslösung vermindert wird, so verlangsamt sich die Oxydierung der verschiedenen Zuckerarten mit ungleicher Geschwindigkeit. Durch Nachprüfung dieses Vorganges habe ich nun festgestellt, daß die Fructose unter gewissen Bedingungen (p_H-Wert, Temperatur und Dauer der Erwärmung) noch vollständig oxydiert

[1]) S. M. Strepkov, Biochem. Ztschrft. **278**, 33 (1936).

wird, während die Glucose unter denselben Bedingungen nicht mehr angegriffen wird, und zwar wird die Fructose bei 60° C in 2½ Stdn. durch eine alkalische, mit Dinatriumphosphat versetzte Kaliumferricyanidlösung (1,65 *g* $K_3Fe(CN)_6$ + 80 *g* $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ im Liter) vollständig oxydiert; die Glucose wird durch diese Behandlung nicht beeinflußt. Das sich bildende Ferrocyanid wird jodometrisch bestimmt.

Zu meinen Untersuchungen wurden Fructose- und Glucoselösungen verwendet, die durch Verdünnen einer aus reinstem krystallisierten Zucker hergestellten 1%igen Stammlösung hergestellt wurden. 1 *ccm* dieser Lösungen wurde jeweils in einem Reagensglas mit 2 *ccm* Kaliumferricyanidlösung versetzt, gut durchgemischt, im Wasserbad bei 60° C erhitzt und nach dem Ansäuern mit 2 *ccm* Jodlösung versetzt. Nach verschieden langem Erhitzen wurden die in Tab. VI angegebenen Mengen an 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung zur Titration verbraucht.

Tabelle VI.

Zeit des Erhitzens in Stunden	*ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung		Zeit des Erhitzens in Stunden	*ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	
	Fructose 0,5 *mg*	Glucose 0,5 *mg*		Fructose 0,5 *mg*	Glucose 0,5 *mg*
½	0,18	0,00	2	0,64	0,01
1	0,29	0,01	2½	0,75	0,01
1½	0,49	0,01	2¾	0,74	0,02

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die Versuche der Tab. VII bei 2½ Stdn. durchgeführt. Diese Zeit muß genau eingehalten werden. Eine Nachreduktion wurde durch sofortiges Abkühlen der Lösungen verhindert.

Tabelle VII.
Bestimmung der Fructose in wäßrigen Lösungen mit Kaliumferricyanid-Lösung.

Fructosegehalt der Lösung	*ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung			Fructosegehalt der Lösung	*ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung		
mg/ccm	1	2	Mittelwert	*mg/ccm*	1	2	Mittelwert
2,00	1,83	1,85	1,84	0,60	0,83	0,80	0,82
1,80	1,80	1,78	1,79	0,40	0,65	0,63	0,64
1,60	1,70	1,73	1,72	0,20	0,48	0,45	0,47
1,40	1,53	1,54	1,54	0,10	0,36	0,35	0,36
1,20	1,37	1,35	1,36	0,05	0,33	0,33	0,33
1,00	1,19	1,17	1,18	0,025	0,30	0,31	0,31
0,80	1,02	1,00	1,01	0,010	0,21	0,20	0,21

Aus der Tab. VII (S. 62) läßt sich der Gehalt an Fructose in 1 *ccm* der Lösung des Zuckergemisches (y) nach folgender Formel errechnen:

$$y = \frac{x - 0{,}28}{0{,}9} \quad (x = ccm\ 0{,}005\ \text{n-}Na_2S_2O_3\text{-Lösung}).$$

Mikrobestimmung der Maltose.

Die Methode zur Bestimmung der Maltose beruht darauf, daß die Maltose durch alkalische Jodlösung zu Maltobionsäure oxydiert wird, die in saurer Lösung durch Hydrolyse in d-Gluconsäure und d-Glucose gespalten wird:

$$C_{11}H_{21}O_{10} \cdot CH{:}O + J_2 + 3\,NaOH = C_{11}H_{21}O_{10} \cdot COONa + 2\,NaJ + 2\,H_2O;$$

$$C_{11}H_{21}O_{10} \cdot COONa + H_2O = C_5H_{11}O_5 \cdot COONa + C_6H_{12}O_6.$$

Die gebildete Glucose wird mit Ferricyanid bestimmt. Zunächst wurde die Zeit ermittelt, die zur Hydrolyse der Maltobionsäure nötig ist:

Je 10 *ccm* einer Lösung von Natriummaltobionsäure (erhalten durch Oxydation von 7 *mg* Maltose mit Jod in alkalischer Lösung) wurden mit 1 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt. Nach bestimmten Zeiten wurde abgekühlt, neutralisiert und auf 20 *ccm* aufgefüllt. Im Hydrolysat wurde die Glucose in der Weise bestimmt, daß 20 *ccm* nach Zusatz von 2 *ccm* alkalischer 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung im siedenden Wasserbad 15 min lang erhitzt wurden; der Überschuß an Ferricyanid wurde hierauf jodometrisch bestimmt. Wie Tab. VIII zeigt, ist die Hydrolyse der Maltobionsäure unter diesen Bedingungen in 1 Stde. beendigt.

Tabelle VIII.
Hydrolyse der Maltobionsäure.

Dauer der Hydrolyse in Minuten	15	30	45	60	90
ccm 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *)	1,72	1,88	1,92	1,96	1,96
mg Glucose	0,308	0,337	0,347	0,351	0,351

*) Mittelwerte aus zwei Bestimmungen, die untereinander um nicht mehr als 0,01—0,02 *ccm* 0,005 n-Lösung differierten.

Die in der Untersuchungslösung möglicherweise anwesenden Aldosen (Glucose, Mannose, Galactose und Pentosen) werden durch alkalische Jodlösung zu den entsprechenden Säuren oxydiert, die bei der Hydrolyse der Maltobionsäure in nicht reduzierbare Lactane übergehen. Ferner wird Fructose durch Jod teilweise oxydiert und geht bei der Hydrolyse der Maltobionsäure vollständig in Lävulinsäure über. Es wurde nunmehr festgestellt, welche Salzsäurekonzentration erforderlich ist und wie lange erhitzt werden muß, damit die Fructose vollständig zerstört wird.

Je 10 *ccm* einer 2,5 *mg* Fructose und 2,5 *mg* Glucose enthaltenden Lösung wurden mit 1,0, 1,5 bezw. 2,0 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 30 min wurden die Proben abgekühlt, neutralisiert und auf 20 *ccm* aufgefüllt. Der Zuckergehalt wurde hierauf in 2 *ccm* der Lösung bestimmt. Die Ergebnisse enthält die Tab. IX.

Tabelle IX.
Zerstörung der Fructose durch Salzsäure.

Dauer des Erhitzens in Stunden	Fructose						Glucose	
	konz. Salzsäure in *ccm*:							
	1,0		1,5		2,0		2,0	
	restlicher Zucker in:							
	mg	%	*mg*	%	*mg*	%	*mg*	%
$^1/_2$	0,128	51,3	0,101	40,5	0,094	37,5	0,250	100,0
1	0,124	49,7	0,058	23,1	0,050	20,0	0,249	99,6
$1^1/_2$	0,110	44,0	0,023	9,2	0,021	8,5	0,251	100,4
2	0,047	18,7	0,000	0,0	0,000	0,0	0,250	100,0
$2^1/_2$	0,003	1,2	—	—	—	—	0,252	100,8

Die Zerstörung der Fructose ist, wie Tab. IX zeigt, bei 100° C unter den angegebenen Bedingungen bei Gegenwart von 1,5—2 *ccm* konz. Salzsäure nach 2 Stdn. vollständig, Glucose dagegen wird nicht angegriffen.

Mikrobestimmung der Dextrine und des Gummis.

Die Dextrine stellen Produkte verschieden starker und unvollständiger Spaltung der Stärke dar. Die Gummiarten sind ihrer chemischen Zusammensetzung nach Polykohlenhydrate und nehmen eine Zwischenstellung zwischen den Pektinstoffen und den Hemicellulosen ein.

Zu den Bestandteilen des Gummis gehören Hexosen, Pentosen und Uronsäure. Gummi hat die Eigenschaften schwacher Säuren und bildet einen ziemlichen Niederschlag mit basischem Bleiacetat, sogar bei einer Verdünnung mit Wasser im Verhältnis 1:10000 (Flückiger). Die letztere Eigenschaft wird zur quantitativen Entfernung des Gummis bei Anwesenheit von Dextrin benutzt, da Dextrin mit basischem Bleiacetat keinen Niederschlag bildet.

Die quantitative Mikrobestimmung von Dextrin und Gummi beruht nun darauf, daß die Gummi enthaltende Lösung beim Erhitzen mit Ammoniummolybdat in Anwesenheit von konz. Schwefelsäure eine Blaufärbung gibt, die bei der Titration mit 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung in der Kälte verschwindet.

Eine positive Reaktion mit Ammoniummolybdat und konz. Schwefelsäure erhält man nach W. M. Dehn, K. E. Jackson und D. A. Ballard[1]) mit Cellulose, Glykogen, Dextrin, Fructose, Maltose, Arabinose, Xylose, Lactose, Raffinose, Saccharose, Inulin, Gummi arabicum, Gummitraganth und Agar-Agar.

Bestimmung der Dextrine.

Zur Ausarbeitung der Methodik wurde reinstes Erythrodextrin verwendet.

Zur Bestimmung der Dauer der Reaktion wurden eine 0,1%ige und eine 0,2%ige Erythrodextrinlösung vorbereitet. Diese Lösungen in Mengen von 1 oder 2 *ccm* wurden in Probiergläsern mit 2 *ccm* des Ammoniummolybdat-Reagenses versetzt, gut durchgemischt und im kochenden Wasserbad erhitzt.

Bei einer Dextrinlösung von 2 *mg* Gehalt wurden bei verschiedener Dauer des Kochens die in Tab. X angegebenen Mengen von 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung verbraucht.

Tabelle X.

Dauer des Erhitzens	2 *ccm* Lösung, enthaltend 2 *mg* Dextrin,	1 *ccm* Lösung, enthaltend 2 *mg* Dextrin,
	verbrauchten *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung	
2 Stdn. 00 min	0,68	0,88
2 „ 15 „	0,88	1,05
2 „ 30 „	1,10	1,21
3 „ 00 „	1,26	1,25
3 „ 30 „	1,25	1,26

Die Tab. X läßt ferner erkennen, daß die Reaktion mit konz. Dextrinlösung im Anfang energisch verläuft; nach 3 Stdn. dauerndem Erhitzen ist die Reaktion beendigt.

Mit Rücksicht auf die Abhängigkeit der verbrauchten 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung von der Dauer des Erhitzens haben wir bei den weiteren Versuchen 3 Stdn. lang erhitzt.

Die bei der Reduktion erhaltene Blaufärbung verändert sich beim Stehen an der Luft im Laufe von 30 min nicht. Man ist daher nicht gezwungen, die Bestimmungen sofort durchzuführen, was unter Umständen als angenehm empfunden werden dürfte. Letzterer Umstand gibt die Möglichkeit, diese Methode bei Massenanalysen zu verwenden.

2 *ccm* Dextrinlösung (2 *mg*) und 2 *ccm* Molybdänreagens, 3 Stdn. lang erhitzt, verbrauchten nach verschieden langem Stehen immer die

[1]) Ind Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 413 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 210 (1935).

gleiche Menge *ccm* Kaliumpermanganatlösung, wie aus Tab. XI zu ersehen ist.

Tabelle XI.

Zeit des Stehens nach dem Erhitzen in Minuten	0,01 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*
2	1,26
15	1,25
30	1,26

Zur Aufstellung der Funktionsabhängigkeit zwischen der Menge des Dextrins und der verbrauchten *ccm* 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung wurden 2 *ccm* Erythrodextrinlösung mit 2 *ccm* des Molybdänreagenses im kochenden Wasserbad 3 Stdn. erhitzt und nach Abkühlung mit 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung titriert.

Tabelle XII.

Dextrin *mg*	0,01 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	1 *mg* des Dextrins entspricht *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung	Verminderung der *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung je 1 *mg* Dextrin
5,0	3,58	0,72	—
4,5	3,15	0,70	—
4,0	2,75	0,69	0,03
3,5	2,40	0,68	—
3,0	1,99	0,66	0,03
2,5	1,62	0,65	—
2,0	1,25	0,63	0,03
1,5	0,80	0,53	—
1,0	0,38	0,38	0,25

Aus Tab. XII geht hervor, daß man die Funktionsabhängigkeit (von 2—5 *mg* Dextrin) in einer Kurve erster Ordnung mit Erhöhung von je 0,03 *ccm* 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung je 1 *mg* Dextrin darstellen kann (Abb. 7).

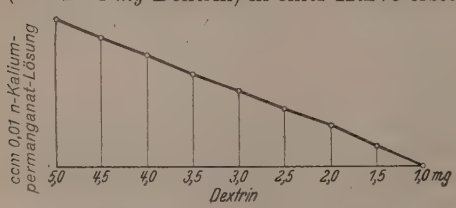


Abb. 7.

Diese Abhängigkeit kann man in folgender Formel ausdrücken, in der y den Gehalt an Dextrin in 1 *ccm* Lösung bedeutet, während x die Anzahl *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung ist:

$$\frac{y-2}{4-2} = \frac{x-1{,}25}{2{,}75-1{,}25};\ \text{daraus folgt}\ y = \frac{x+0{,}25}{0{,}75}.$$

Da das Titrieren mit einer Genauigkeit bis zu einem Tropfen der 0,01 n-Permanganatlösung, d. h. bis zu 0,03 *ccm*, ausgeführt wird, was

0,02 *mg* Dextrin in 2 *ccm* Lösung entspricht, so beträgt der Bestimmungsfehler bei 5,0 *mg* Dextrin bis + 0,4, bei 2,0 *mg* bis 1,0%.

Eine konzentriertere Dextrinlösung (mehr als 5,0 *mg* in 2 *ccm*) ergibt ein ungenaues Endresultat, da sich sehr wahrscheinlich Spaltprodukte des Dextrins bilden, die Permanganat verbrauchen.

Bestimmung des Gummis.

Die Ausarbeitung der Methodik zur Bestimmung von Gummi wurde mit Hilfe von reinstem Gummi arabicum ausgeführt.

Für die Bestimmung der Dauer des Erhitzens der Reaktionsmischung wurde 1 *ccm* Gummilösung mit 2 *ccm* Molybdatreagens versetzt und danach im kochenden Wasserbad erhitzt.

Die Ergebnisse finden sich in Tab. XIII.

Tabelle XIII.

Dauer des Erhitzens	Gummi arabicum (2 *mg*)	
	in 2 *ccm* der Lösung	in 1 *ccm* der Lösung
	ccm 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung	
2 Stdn. 00 min.	0,68	3,30
2 „ 15 „	1,20	3,38
2 „ 30 „	1,93	3,58
3 „ 00 „	2,20	3,77
3 „ 30 „	2,53	3,75

Bei Gegenwart von 1 *ccm* der Standardlösung an Gummi arabicum verläuft die Reaktion energisch und ist in 3 Stdn. beendigt, bei 2 *ccm* Standardlösung geht die Reaktion zu langsam.

Die Funktionsabhängigkeit bei einer gleichbleibenden Menge von 1 *ccm* der Standardlösung mit verschieden großer Menge an Gummi wurde in der Weise festgestellt, daß vom Molybdatreagens 2 *ccm* benutzt wurden, und daß das Erhitzen in kochendem Wasserbad 3 Stdn. dauerte. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. XIV zusammengefaßt.

Tabelle XIV.

Gummi in 1 *ccm* Lösung *mg*	0,01 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	1 *mg* Gummi entsprechen *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung	Gummi in 1 *ccm* Lösung *mg*	0,01 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	1 *mg* Gummi entsprechen *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung
5,0	10,80	2,16	0,5	0,85	1,70
4,0	7,85	1,96	0,4	0,66	1,65
3,0	5,68	1,89	0,3	0,46	1,53
2,0	3,75	1,87	0,2	0,28	1,40
1,0	1,82	1,82	0,1	0,00	0,00

Aus Tab. XIV (S. 67) geht hervor, daß die untere Grenze für Bestimmungen mit Hilfe dieser Methode 0,2 *mg* Gummi in 1 *ccm* Lösung ist. Die besten Resultate werden erhalten, wenn weniger als 3 *mg* Gummi in 1 *ccm* der Lösung enthalten sind.

Die Funktionsabhängigkeit ist in einer Kurve dargestellt (Abb. 8).

Diese Abhängigkeit kann man in folgender Formel ausdrücken, in der y den Gehalt an Gummi in 1 *ccm* Lösung bedeutet, während x die Anzahl *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung ist.

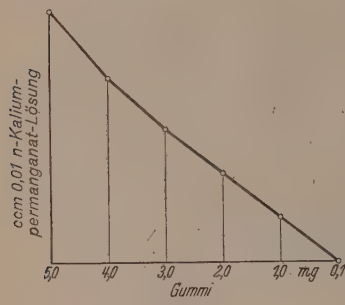


Abb. 8.

$$\frac{y-0,5}{2,0-0,5}=\frac{x-0,85}{3,75-0,85},$$

$$\text{oder } y=\frac{x+0,12}{1,93}.$$

Da das Titrieren mit einer Genauigkeit bis 0,03 *ccm* 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung ausgeführt wird, was bei 3 *mg* Gummi 0,06 *mg* und bei 0,2 *mg* Gummi 0,04 *mg* entspricht, so ist der Bestimmungsfehler maximal + 20,0%, minimal + 2,0%.

Bestimmung von Dextrin und Gummi nebeneinander.

Die Trennung des Gummis vom Dextrin gründet sich darauf, daß ersteres durch basisches Bleiacetat quantitativ niedergeschlagen wird. Zur Bestimmung des Gummi- und Dextringehaltes wird wie folgt verfahren: Zuerst wird die Zahl der *ccm* 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung bestimmt, die zur Oxydation der Reaktionsprodukte in 1 *ccm* Lösung gebraucht wird; die Bestimmung wird wie beim Gummi allein durchgeführt. Darauf wird zu den 25 *ccm* der Untersuchungslösung vorsichtig tropfenweise Bleiessiglösung bis zur vollen Fällung des Gummis hinzugefügt. Die Lösung wird abfiltriert, der Niederschlag wird mit 8—10 *ccm* Wasser gewaschen und der Überschuß an Blei im Filtrat durch tropfenweise hinzugefügte 10%ige Natriumsulfatlösung entfernt.

Die Flüssigkeit wird in ein Meßkölbchen von 50 *ccm* filtriert. Der Bleisulfatniederschlag wird mit 8—10 *ccm* Wasser gewaschen und das Filtrat bis zur Marke aufgefüllt. In diesem Filtrat werden die Dextrine in der oben angegebenen Weise bestimmt. Der Gehalt an Gummi wird aus der Differenz des Verbrauches an 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung vor und nach der Fällung mit Bleiessig berechnet.

Die Prüfung der Methode zur Bestimmung der Dextrine und des Gummis nebeneinander erfolgte an einer künstlich zusammengestellten Mischung aus 162 *mg* Dextrin und 157 *mg* Gummi arabicum in 100 *ccm* Lösung.

Es wurden die in Tab. XV enthaltenen Resultate erhalten:

Tabelle XV.

Bestimmung	*ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung		Dextrin			Gummi		
	vor der Fällung durch Bleiessig	nach der Fällung durch Bleiessig	angewendet	gefunden	Fehler %	angewendet	gefunden	Fehler %
1	5,20	2,20	3,24	3,26	+ 0,61	1,57	1,61	+ 2,61
2	5,23	2,20	3,24	3,29	+ 1,54	1,57	1,62	+ 3,19

Bestimmung der Pektinstoffe.

Die Pektinstoffe stellen sehr komplizierte Verbindungen dar, die aus Pentosen, Hexosen und d-Galacturonsäure zusammengesetzt sind. Außerdem enthalten die Pektinstoffe gewisse Mengen von Methylalkohol und Essigsäure, die in Form von Äthern mit den Carboxyl- und den alkoholischen Gruppen der Galacturonsäure vereinigt sind.

Die Methode beruht darauf, daß die Pektinstoffe aus dem zu untersuchenden Stoff mit Hilfe von Wasser extrahiert werden; der Methyläther der Pektinsäure wird mit Natronlauge bei Zimmertemperatur verseift. Der dabei entstandene Methylalkohol wird nach dreimaliger Destillation mit Kaliumbichromat in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bis zu Kohlendioxyd und Wasser in folgender Weise oxydiert:

1. $K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4\ H_2O + 3\ O.$
2. $CH_3OH + 3\ O = CO_2 + 2\ H_2O.$

Sodann wird der Überschuß an Kaliumbichromat in folgender Weise jodometrisch bestimmt:

3. $K_2Cr_2O_7 + 6\ KJ + 7\ H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4\ K_2SO_4 + 7\ H_2O + 3\ J_2.$
4. $J_2 + 2\ Na_2S_2O_3 = 2\ NaJ + Na_2S_4O_6.$

Aus den Gleichungen geht hervor, daß ein Molekül des Alkohols mit Hilfe eines Moleküls Kaliumbichromat oxydiert wird, d. h. 1 *ccm* einer 0,05 n-Kaliumbichromatlösung entspricht 0,267 *mg* Methylalkohol.

Bei einer orientierenden Bestimmung des Gehaltes an Pektinstoffen wird die bestimmte Menge des Methylalkohols mit 10 multipliziert; bei einer exakten Bestimmung wird aber eine entsprechende Berechnung durchgeführt, wobei man von dem tatsächlichen prozentualen Gehalt des zu untersuchenden Pektins an Alkohol ausgehen muß. Die in Tab. XVI (S. 70) enthaltenen Werte berichten über die in dieser Hinsicht aufgetretenen Schwankungen:

Tabelle XVI.

Herkunft des Pektins	Prozentualer Gehalt an CH_3OH	Berechnungs-Koeffizient	Herkunft des Pektins	Prozentualer Gehalt an CH_3OH	Berechnungs-Koeffizient
Apfelsine . . .	11,60	8,61	Erdbeere . .	10,10	9,90
Apfel	10,56	9,47	Citrone	10,00	10,00
Quitte	10,26	9,74	Aprikose . . .	9,50	10,52
Moosbeere . .	10,20	9,80	Rübe	8,90	11,24
Johannisbeere	10,10	9,90	Lein	4,13	24,21

Die Prüfung dieser Methode zur Bestimmung des Pektins wurde an Radieschen ausgeführt, die (nach der Calciumpektatmethode) 23,86% enthalten. Das Pektin wurde aus 100 *g* des lufttrockenen Stoffes (nach Behandlung mit Äther und Alkohol) mit Hilfe von heißem Wasser extrahiert.

Es wurden folgende Resultate erhalten, wenn der Berechnung der bei der Rübe mit 11,24 festgestellte Koeffizient zugrunde gelegt wurde:

Pektin des Radieschens nach dieser Methode: 25,44, 25,36 und 25,27%; Mittelwert: 25,36%.

Mikrobestimmung des Inulins.

Dioxyaceton, Oxyaceton, Glycerinaldehyd und Methylglyoxal geben beim Erhitzen mit dem Phosphor-Molybdänsäurereagens nach O. Folin und H. Wu[1]) eine intensive Blaufärbung. H. A. Spoehr und H. H. Strain[2]) haben gezeigt, daß Fructose das Phosphor-Molybdänsäurereagens beträchtlich reduziert. R. Stöhr[3]) hat auf dieser Grundlage eine Methode zur Bestimmung der Fructose im Blut neben Glucose ausgearbeitet. Nach unseren Untersuchungen reagiert das Reagens von Folin-Wu nicht mit Maltose, Dextrin, Gummi arabicum, Arabinose und Pektinstoffen, dagegen mit Saccharose, Raffinose und Inulin. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der Bestimmung von Inulin in Anwesenheit anderer wasserlöslicher, aber in Alkohol unlöslicher Kohlenhydrate.

Meine Methode beruht darauf, daß Inulin beim Erhitzen mit Phosphor-Molybdänsäurereagens eine Blaufärbung gibt, die mit Kaliumpermanganat in der Kälte auf Farblos titriert wird.

Zur Ausarbeitung der Methodik wurde zuerst die Dauer des Erhitzens bestimmt, die zum vollständigen Ablauf der Reaktion erforderlich ist.

---

[1]) Journ. of Biol. Chem. **41**, 367 (1920); vergl. diese Ztschrft. **63**, 206 (1923). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **89**, 503 (1930). — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **222**, 261 (1933).

2 *ccm* Folin-Wu-Reagens wurden (in einem Reagensglas) mit 2 *ccm* Inulinlösung, die 0,5 *mg* Inulin enthielten, versetzt und im kochenden Wasserbad erhitzt.

In Tab. XVII sind die Mengen an Kaliumpermanganatlösung angegeben, die nach verschiedenen Zeiten zum Zurücktitrieren nötig waren.

Tabelle XVII.

Dauer des Erhitzens	0,01 n-$KMnO_4$-Lösung	Dauer des Erhitzens	0,01 n-$KMnO_4$-Lösung
min	*ccm*	min	*ccm*
30	0,18	70	0,73
40	0,32	80	0,86
50	0,46	90	0,93
60	0,60	100	0,95

Der Verbrauch an Permanganat wird nach 1½ Stdn. konstant. Es wurde daher in allen Versuchen die Zeitdauer von 1½ Stdn. eingehalten.

Aus Tab. XVIII geht hervor, daß die Menge der verbrauchten Kaliumpermanganatlösung dem Inulingehalt proportional ist.

Die $KMnO_4$-Werte sind Mittelwerte aus drei Bestimmungen, die voneinander nicht mehr als 0,01 bis 0,02 *ccm* abweichen. Zur Bestimmung wurden 2 *ccm* der Inulinlösung verwendet.

Tabelle XVIII.

mg Inulin in 100 *ccm*	0,01 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	*mg* Inulin in 100 *ccm*	0,01 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*
3	0,11	25	0,92
5	0,18	30	1,10
10	0,37	35	1,28
15	0,55	40	1 48
20	0,74	50	1,85

1 *mg* Inulin verbraucht also 1,85 *ccm* 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung $\left(\frac{(1{,}85 \cdot 50 \cdot 2)}{100}\right)$, oder 1 *ccm* 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung entspricht 0,54 *mg* Inulin.

Mikrobestimmung der Stärke.

Eine mit Hilfe einer pflanzlichen Diastase ausgeführte fermentative Inversion der Stärke kann wegen der Anwesenheit einer verhältnismäßig großen Menge reduzierender Stoffe in der pflanzlichen Diastase bei einer Mikroanalyse nicht verwendet werden.

Zur Mikrobestimmung wird die Stärke am zweckmäßigsten unter Benutzung des Ptyalins invertiert. Die Ptyalin-Amylase des Speichels spaltet bei 37—40° C die Stärke in Moleküle der Maltose, wobei sich als Zwischenprodukte Dextrine bilden. Die Ptyalinlösungen, die keine Mineralstoffe enthalten, sind schwach aktiv; bei sauerer Reaktion wird die Spaltung der Stärke sehr verlangsamt.

Für die Bestimmung der Dauer der Spaltung mit Hilfe des Ptyalins unter Berücksichtigung der Wirkung einer sauren Reaktion wurden Lösungen von Kartoffelstärken mit verschiedenem Gehalt bereitet. Zu 25 *ccm* des Kleisters wird je 1 *ccm* Speichel zugeführt, nachdem er 4mal verdünnt und durchfiltriert worden war. Die Hydrolyse wird im Thermostaten bei 37—40° C durchgeführt; nach je 15 min wird die Prüfung mit Jod vorgenommen. Das Ergebnis der Untersuchungen findet sich in Tab. XIX.

Tabelle XIX.

Dauer der Spaltung in min	In 25 *ccm* Stärkelösung		25 *ccm* Stärkelösung (200 *mg*) + 2 Tropfen 10%iger Essigsäure
	200 *mg*	100 *mg*	
	Reaktion mit Jod		Reaktion mit Jod
15	blau	keine Reaktion	blau
30	„	„ „	„
45	keine	„ „	dunkel-violett
60	„	„ „	weinrot
75	„	„ „	„
90	„	„ „	„
105	„	„ „	„
120	„	„ „	„
150	„	„ „	keine

Auf diese Weise wird bei einem Gehalt von 100 *mg* Stärke die Hydrolyse in 15 min und bei 200 *mg* in 45 min beendigt. Bei Anwesenheit der angegebenen Menge Essigsäure entstehen durch die Hydrolyse als Zwischenprodukt Dextrine; die Hydrolyse ist in 2,5 Stdn. beendigt.

Die Mikromethode beruht auf der fermentativen Spaltung der Stärke in Maltose durch Ptyalin; die Maltose wird als reduzierender Zucker durch alkalische Kaliumferricyanidlösung bestimmt.

Zur Ausarbeitung der Methodik wurde Kartoffelstärke verwendet, die bei 60° C in Kleister verwandelt und darauf durch Speichel hydro-

lysiert worden war. Die Flüssigkeit wurde in einen Meßkolben filtriert und das Filtrat bis zur Marke aufgefüllt. Aus dieser Lösung, die Maltose enthält, wurden durch Verdünnung Lösungen verschiedener Konzentration bereitet.

Zwecks Bestimmung der Dauer der vollständigen Oxydation der Maltose wurden 2 *ccm* (0,51 *mg* Stärke entsprechend) des Hydrolysats mit 2 *ccm* alkalischer 0,01 n-Kaliumferricyanidlösung versetzt und nach dem Durchmischen im kochenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 3 *ccm* Reagens zur Fällung des Ferrocyanids hinzugegeben. Die Flüssigkeit wurde mit 2 *ccm* 3%iger Essigsäure angesäuert und das abgeschiedene freie Jod mit 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Ergebnisse finden sich in Tab. XX.

Tabelle XX.

Zeit des Erhitzens in min	0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Zeit des Erhitzens in min	0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*
10	1,80	25	2,18
15	2,02	30	2,23
20	2,12	35	2,25

Mit Rücksicht auf die Abhängigkeit des Verbrauchs an 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung von der Dauer des Erhitzens wurden die weiteren Versuche bei 30 min Erhitzung durchgeführt.

Zur Aufstellung der Funktionsabhängigkeit zwischen der Menge der Stärke und der benötigten *ccm* 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung wurde dieselbe Methode angewendet. Das Erhitzen geschah im kochenden Wasserbad und dauerte 30 min. Die Ergebnisse sind in Tab. XXI enthalten.

Tabelle XXI.

Gehalt an Stärke in 2*ccm* Lösung (in *mg*)	*ccm* 0,005n-$Na_2S_2O_3$-Lösung 1	2	Mittelwert	Gehalt an Stärke in 2*ccm* Lösung (in *mg*)	*ccm* 0,005n-$Na_2S_2O_3$-Lösung 1	2	Mittelwert
1,0	0,00	0,00	0,00	0,2	0,92	0,95	0,94
0,8	3,42	3,47	3,45	0,1	0,53	0,54	0,54
0,6	2,65	2,61	2,63	0,075	0,43	0,45	0,44
0,5	2,18	2,21	2,20	0,050	0,33	0,32	0,33
0,4	1,83	1,79	1,81	0,025	0,21	0,24	0,23
0,3	1,33	1,32	1,33	0,0125	0,18	0,17	0,18

Aus Tab. XXI und der Kurve (Abb. 9) geht hervor, daß die Funktionsabhängigkeit in einer Kurve erster Ordnung auszudrücken ist und in folgender Formel dargestellt werden kann:

$$\frac{y-0,1}{0,5-0,1}=\frac{x-0,54}{2,20-0,54};\ \text{oder}\ y=\frac{x-0,125}{4,15}.$$

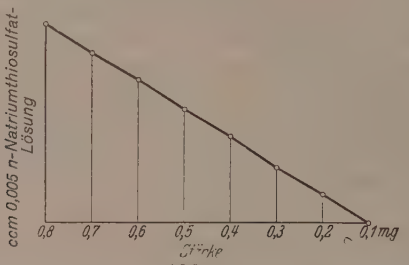


Abb. 9.

Mikrobestimmung der Hexosane und Pentosane.

Die Methode zur Mikrobestimmung von Mannanen, Galactanen, α-Amylan und der Pentosane beruht auf folgendem:

Das zu untersuchende Produkt wird nach Extraktion der wasserlöslichen Kohlenhydrate und nach Entfernung der Stärke, des Inulins und der Pektinstoffe mit 2,0%iger Schwefelsäurelösung behandelt. Die gebildete Mannose, Glucose und Galactose werden ferricyanometrisch aus der Differenz der gefundenen Werte vor und nach der Gärung mit Hilfe von Saccharomyces cerevisiae bestimmt.

Die Pentosen werden ferricyanometrisch nach vollständiger Vergärung der Hexosen bestimmt.

Mikrobestimmung der Cellulose.

Die Methode der Bestimmung der Cellulose beruht darauf, daß letztere bei Auflösung in 72%iger Schwefelsäure durch Hydrolyse in eine Reihe hochmolekularer Zwischenprodukte übergeht, und zwar in Cellohexose, Cellotetrose, Cellotriose, Cellobiose und teilweise in Cellomannose (Glucose).

Die Auflösung der Cellulose in 2 *ccm* 72%iger Schwefelsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur genügend schnell, wie die nachstehende Zusammenstellung erkennen läßt.

Cellulose *mg*	Dauer der Auflösung in Minuten
20	10
50	15
100	20
250	25

Die Zwischenprodukte der Cellulose werden beim Erhitzen mit 4,0—4,5%iger Schwefelsäure bis zur Glucose hydrolysiert. Zur Bestimmung der Dauer der Hydrolyse der Abbaustoffe der Cellulose wurden 100 *mg* der letzteren in 12 *ccm* 72%iger Schwefelsäure gelöst und sodann mit Wasser auf 200 *ccm* verdünnt.

Von der erhaltenen Lösung wurden Proben zu je 25 *ccm* (die 12,5 *mg* Cellulose enthalten) entnommen, in Meßkolben von 100 *ccm* gebracht und unter Benutzung eines Rückflußkühlers auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Jede Probe wurde einzeln nach je ½ Stde. weiterer Kochdauer abgekühlt und nach Neutralisation durch Natronlauge auf 100 *ccm* aufgefüllt. Aus dem erhaltenen neutralen Hydrolysat entnimmt man zwei Proben zu je 2 *ccm* (mit 0,25 *mg* Cellulose) und bestimmt die Reduktionsfähigkeit mit Hilfe von alkalischer 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung. Die Ergebnisse der Versuche finden sich in Tab. XXII.

Tabelle XXII.

Probe	Dauer des Erhitzens in Stunden	*ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	Glucose in *mg*	Hydrolysierte Cellulose	
				mg	%
1	0,0 (Kontrolle)	0,76	0,136	0,122	49,0
2	½	1,20	0,214	0,193	77,0
3	1	1,34	0,239	0,215	86,0
4	1½	1,56	0,280	0,251	100,0
5	2	1,54	0,274	0,247	100,0

Es ist zu erkennen, daß die Hydrolyse der Zwischenprodukte von 12,5 *mg* Cellulose in 25 *ccm* Lösung beim Erhitzen auf dem kochenden Wasserbad im Laufe von 1½ Stdn. beendigt ist. Die Hydrolyse von 100 *mg* Cellulose in 25 *ccm* Lösung wurde ebenfalls im Laufe von 1½ Stdn. beendet.

Der Glucosegehalt in 2 *ccm* der Lösung wird nach der Formel berechnet:

$$x = 0{,}358 \cdot \frac{a - b}{a}$$

(a und b = zur Einstellung und zur Bestimmung verbrauchte *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung.) Der Cellulosegehalt wird durch die Multiplikation der Glucosemenge mit dem Faktor 0,9 gefunden.

B. Differenzierung des Kohlenhydratkomplexes.

Die bekannte Differenzierung des Kohlenhydratkomplexes, die bei der Makroanalyse der Pflanzenstoffe angewendet wird, beruht darauf, daß die zu untersuchende Substanz nach der Entfettung mit verschiedenen Lösungsmitteln bearbeitet wird; die Lösung wird abfiltriert, und der Rest wird nach der Übertragung von dem Filter in den Kolben der nachfolgenden Bearbeitung unterworfen. Bei dieser Methode der systematischen Extraktion der Kohlenhydrate sind sichtbare Verluste möglich, was sich bei der Mikroanalyse naturgemäß mehr fühlbar macht.

Nach meinem Schema wird der Kohlenhydratkomplex in sieben Gruppen eingeteilt:

I. Gruppe. Die Stoffe, die in heißem Alkohol löslich sind: Zuckerarten.

II. Gruppe. Die Kohlenhydrate, die in kaltem Wasser von 15° löslich, in Alkohol unlöslich sind. Zu dieser Gruppe gehören Dextrin, Gummi, Pektinstoffe und β-Amylan:

a) Die Stoffe, die Methylalkohol enthalten: Pektinstoffe.

b) Die Stoffe, die mit einer Lösung von basischem Bleiacetat einen Niederschlag bilden: Pektinstoffe und Gummi.

c) Die Stoffe, die mit einer Lösung von basischem Bleiacetat keinen Niederschlag bilden: Dextrin und β-Amylan.

III. Gruppe. Die Kohlenhydrate, die in warmem Wasser von 45—47° löslich sind: Inulin.

IV. Gruppe. Die Kohlenhydrate, die mit Diastase hydrolytisch gespalten werden: Stärke und Glykogen.

V. Gruppe. Die Kohlenhydrate, die in heißem Wasser löslich sind: Protopektin, Xylan und Araban.

VI. Gruppe. Die Kohlenhydrate, die mit 2%iger Schwefelsäurelösung hydrolytisch gespalten werden:

a) Das Hydrolysat gärt mit Hilfe von Saccharomyces cerevisiae: Galactan, Mannan und α-Amylan.

b) Das Hydrolysat gärt nicht mit Hilfe von Saccharomyces cerevisiae: Pentosane, in heißem Wasser unlöslich.

VII. Gruppe. Die Stoffe, die mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure nicht hydrolytisch gespalten werden:

a) Die Stoffe, die in Natriumhypochloritlösung löslich, in konz. Schwefelsäure unlöslich sind: Lignin.

b) Die Stoffe, die in Natriumhypochloritlösung unlöslich, in 72%iger Schwefelsäurelösung löslich sind: Cellulose und Mannosecellulose.

Die Differenzierung der Kohlenhydrate geschieht, den genannten Gruppen entsprechend, in einem von mir angegebenen besonderen Extraktionsapparat[1]).

Die systematische Extraktion der in Pflanzenstoffen enthaltenen Kohlenhydrate wird wie folgt durchgeführt:

1. Die Entfettung des Materials

erfolgt mit Petroläther. Das Extraktionskölbchen wird mit Äther auf dem Wasserbad erhitzt und das Wasser in dem als Wasserbad dienenden Glas auf 60—65° C erwärmt. Nach der Extraktion der in Äther löslichen Stoffe, die 45—90 min dauert, wird das Produkt 2mal mit frischen

[1]) Diese Ztschrft. **108**, 406 (1937); Abb. 48, S. 407.

Anteilen des heißen Äthers durchspült. Wenn es nötig ist, die Menge der in Äther löslichen Stoffe zu bestimmen, so werden sie aus der Differenz der Gewichte des Extraktionskölbchens vor und nach der Extraktion berechnet.

2. Die Extraktion der Zucker (I. Gruppe)

wird mit Hilfe von heißem 95%igem Alkohol ausgeführt. Das Extraktionskölbchen mit dem Alkohol wird auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, und auch das als Wasserbad dienende Glas wird bis zum Sieden des Wassers erhitzt. Die Temperatur des Alkohols ist in der Extraktionshülse dann 75—76° C. Unter diesen Bedingungen werden 0,5 *g* einer Mischung aus Saccharose und Glucose (1:1) im Laufe von 12—15 min, 0,5 *g* Maltose aber im Laufe von 20 min in Lösung gebracht.

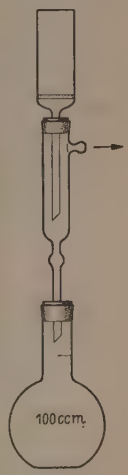


Abb. 10.

Nach der Extraktion der Zucker wird die Probe 2—3mal mit frischen Anteilen des heißen Alkohols unter Absaugen durchgespült. Der alkoholische Extrakt wird im Vakuum bei einer Temperatur des Wasserbades, die nicht höher ist als 42° C. zu Sirupkonsistenz eingedickt. Den Sirup löst man in 70—75 *ccm* warmem Wasser, entfärbt die Lösung mit Hilfe von Bleiacetat, Natriumsulfat und, wenn es notwendig ist, auch mit Tierkohle (die Maltose wird von Tierkohle adsorbiert!), wonach man durch eine Nutsche (Abb. 10) in ein Meßkölbchen von 100 *ccm* filtriert und bis zur Marke auffüllt.

3. Die Extraktion der Kohlenhydrate der II. Gruppe.

Die Kohlenhydrate der II. Gruppe werden aus den Pflanzenstoffen nach der Alkoholextraktion der Kohlenhydrate der I. Gruppe (Mono- und Disaccharide) mit Wasser, dessen Temperatur nicht höher als 15° C ist, extrahiert. Zu diesem Zweck wird das als Wasserbad dienende Glas mit kaltem Wasser angefüllt, sodann wird die Probe in der Hülse unter öfterem Durchmischen mit kaltem Wasser (15° C) behandelt. Unter diesen Bedingungen werden 0,3—0,5 *g* Dextrin oder Gummi arabicum innerhalb von 10—12 min gelöst. Zur quantitativen Extraktion der in kaltem Wasser löslichen Kohlenhydrate genügt 2—3maliges Behandeln und 1—2maliges Nachwaschen.

Zur Klärung der Flüssigkeit wird tropfenweise eine 10%ige Lösung von Bleiacetat hinzugefügt bis zur vollständigen Bildung des Niederschlages. Darauf wird vorsichtig eine 10%ige Lösung von Dinatriumphosphatlösung tropfenweise zugegeben und gut umgeschüttelt; nach der Fällung des Niederschlages wird die Flüssigkeit in ein Meßkölbchen (Abb. 10) von 100 *ccm* filtriert. Der auf dem Filter befindliche

Niederschlag wird mit 10—15 *ccm* Wasser ausgewaschen, das Filtrat bis zur Marke aufgefüllt. Wenn es notwendig ist, kann der Extrakt im Vakuum eingedickt werden.

4. Die Extraktion des Inulins (III. Gruppe).

Da das Inulin bei 15° C praktisch unlöslich ist, so wird die Extraktion mit warmem Wasser von 45—47° C durchgeführt. Zu diesem Zweck wird das Wasserbad so weit erwärmt, daß die Inulinlösung in der Hülse die Temperatur von 45—47° C nicht überschreitet. Bei 45—47° C werden 0,3—0,5 *g* Inulin innerhalb von 5—7 min gelöst. Nach der quantitativen Extraktion, d. h. nach zwei bis drei Bearbeitungen, wird der zu untersuchende Stoff 2mal mit 10 *ccm* Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird nach der Klärung mit Hilfe von Bleiacetat und Natriumphosphat in ein Meßkölbchen von 100 *ccm* (Abb. 10, S. 77) filtriert und bis zur Marke aufgefüllt.

5. Die Hydrolyse der Stärke (IV. Gruppe).

Nach der Extraktion der wasserlöslichen Kohlenhydrate wird die Probe mit 5—7 *ccm* warmem Wasser von 40—45° durchgemischt. Für die Verkleisterung fügt man 20 *ccm* heißes Wasser hinzu; sodann wird durchgemischt und nach Abkühlung der Mischung auf 40—41° 1 *ccm* von 4mal verdünntem und durchfiltriertem Speichel zugeführt. Die Hydrolyse wird bei 37—40° C innerhalb von 30—45 min durchgeführt. Dann wird die Lösung in ein Meßkölbchen von 100 *ccm* abgesaugt. Der Rest wird 2—3mal mit warmem Wasser durchgespült; schließlich wird das Filtrat bis zur Marke aufgefüllt.

6. Die Extraktion der Kohlenhydrate der V. Gruppe

wird durch heißes Wasser erreicht. Zu diesem Zweck wird das Kölbchen mit Wasser auf dem Drahtnetz erhitzt und das Wasser im Wasserbad bis zum Sieden gebracht. Die Temperatur des Wassers ist dann in der Extraktionshülse 75—80°. Zur Extraktion von Protopektin in Mengen von 0,3—0,5 *g* genügen zwei bis drei Behandlungen von 20—25 min Dauer. Nach der Extraktion wird die Pektinlösung in ein Meßkölbchen von 100 *ccm* abgesaugt und das Filtrat bis zur Marke aufgefüllt. Die Extraktion des Arabans und des Xylans wird ebenfalls auf diese Weise ausgeführt.

7. Die Hydrolyse der Kohlenhydrate der VI. Gruppe.

Nach der Extraktion der in heißem Wasser löslichen Kohlenhydrate werden zum Rest 15 *ccm* heiße 2%ige Schwefelsäurelösung hinzugegossen; das Wasserbad wird bis zum Sieden des Wassers erhitzt und die Hydrolyse in ½ Stde. bei öfterem Durchmischen ausgeführt. Die Lösung wird abgesaugt, der Rückstand wieder mit heißer 2%iger Schwefelsäure-

lösung 20 min behandelt. Nach dem Absaugen der Lösung wird der Rückstand mit 20—25 *ccm* heißem Wasser gewaschen und abgesaugt; das Filtrat wird neutralisiert und auf 100 *ccm* aufgefüllt.

8. Die Auflösung der Cellulose (VII. Gruppe).

Die Anwesenheit von Lignin stört die Auflösung der Cellulose in 72%iger Schwefelsäure; darum wird vor dieser Auflösung der zu untersuchende Stoff (nach der Extraktion der Hemicellulosen) 15 min lang mit 20 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 5%iger Natriumhypochloritlösung behandelt. Die Lösung wird abgesaugt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und 10 min nochmals mit Hypochlorit behandelt. Nach dem Absaugen der Lösung wäscht man den Rest wieder mit kaltem Wasser aus. Zur ligninfreien Cellulose fügt man nun 2 *ccm* 72%ige Schwefelsäure hinzu und mischt mit Hilfe eines Glasstabes durch. Nach der Auflösung der Cellulose, die 10—15 min in Anspruch nimmt, fügt man 10 *ccm* Wasser hinzu, mischt durch und saugt in ein Meßkölbchen von 100 *ccm* ab; darauf wird das Filter 2mal mit 10 *ccm* heißem Wasser durchgespült. Der Meßkolben mit der Celluloselösung wird auf dem kochenden Wasserbad am Rückflußkühler 1½ Stdn. lang erhitzt. Als Rückflußkühler dient das Dampfableitungsrohr B des Extraktionsapparates. Nach Abkühlung wird die Lösung zunächst annähernd mit 20%iger Natronlauge, dann genau mit 5%iger Natronlauge unter Benutzung von Lackmuspapier neutralisiert, worauf bis zur Marke aufgefüllt wird.

C. Die Analyse der einzelnen Kohlenhydrat-Gruppen.

I. Gruppe.

Die Mikrobestimmung der Monosen.

a) Die Bestimmung des Invertzuckers.

Reagenzien:

1. 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung [1,65 *g* $K_3Fe(CN)_6$ + 10,6 *g* wasserfreie Soda im Liter],
2. Reagens zur Fällung von Ferrocyanid (jedesmal frisch bereitet aus 50 *ccm* 10%iger Zinksulfatlösung und 50 *ccm* 5%iger Kaliumjodidlösung),
3. 3%ige Essigsäurelösung,
4. 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung,
5. 1%ige, mit Kochsalz gesättigte Stärkelösung.

Ausführung der Bestimmung.

2 *ccm* Zuckerlösung, in denen nicht mehr als 0,35 *mg* Invertzucker enthalten sind, werden mit einer Mikropipette in ein Reagensglas gebracht; sodann werden 2 *ccm* der alkalischen 0,005 n-$K_3Fe(CN)_6$-Lösung hinzugefügt. Darauf wird das Gläschen im siedenden Wasserbad 15 min lang

erhitzt; nach dem Abkühlen werden 3 *ccm* des Reagenses für die Fällung des Ferrocyanids hinzugefügt. Dann wird mit 2 *ccm* 3%iger Essigsäure angesäuert und das freie Jod nach Zugabe von 2 Tropfen 1%iger Stärkelösung mit 0,005 n-Thiosulfatlösung titriert. Gleichzeitig wird auf analoge Art eine Blindbestimmung durchgeführt.

Der Invertzuckergehalt (x) in der Untersuchungslösung (2 *ccm*) ergibt sich aus der Gleichung

$$x = 0{,}360 \cdot \frac{a - b}{a},$$

worin a und b die Anzahl *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung des Blindversuchs bezw. der Bestimmung bedeuten, oder auch nach der Tab. XXIII.

Tabelle XXIII.

Tabelle zur Berechnung der Invertzuckermenge in 2 *ccm* Zuckerlösung.

0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung					0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung				
	0	2	4	6	8		0	2	4	6	8
ccm	*mg* Invertzucker					*ccm*	*mg* Invertzucker				
0,0	—	0,004	0,007	0,011	0,014	1,0	0,180	0,184	0,187	0,191	0,194
0,1	0,018	0,022	0,025	0,029	0,032	1,1	0,198	0,202	0,205	0,209	0,219
0,2	0,036	0,040	0,043	0,047	0,050	1,2	0,216	0,220	0,223	0,227	0,230
0,3	0,054	0,058	0,061	0,065	0,068	1,3	0,234	0,238	0,241	0,245	0,248
0,4	0,072	0,076	0,079	0,083	0,086	1,4	0,252	0,256	0,259	0,263	0,266
0,5	0,090	0,094	0,097	0,101	0,104	1,5	0,270	0,274	0,277	0,281	0,284
0,6	0,108	0,112	0,115	0,119	0,122	1,6	0,288	0,292	0,295	0,299	0,302
0,7	0,126	0,130	0,133	0,137	0,140	1,7	0,306	0,310	0,313	0,317	0,320
0,8	0,144	0,148	0,151	0,155	0,158	1,8	0,324	0,328	0,331	0,335	0,338
0,9	0,162	0,166	0,169	0,173	0,176	1,9	0,342	0,346	0,349	0,353	0,356

b) Bestimmung der Fructose in Gegenwart von Glucose[1]).

Reagenzien:

1. 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung
   [1,65 *g* $K_3Fe(CN)_6$ + 80 *g* $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ im Liter],
2. 0,005 n-Jod-Jodkaliumlösung,
3. 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung,
4. 10%ige Essigsäure,
5. 1%ige, mit Kochsalz gesättigte Stärkelösung.

Ausführung der Bestimmung.

1 *ccm* der Zuckerlösung, die nicht mehr als 0,5 *mg* Glucose enthält, wird mit einer Mikropipette in ein Reagensglas eingefüllt und mit 2 *ccm*

[1]) S. M. Strepkov, Biochem. Ztschrft. **278**, 33 (1936).

der obigen 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung versetzt; das Gläschen wird verschlossen, in ein auf 61—62° C erwärmtes Wasserbad gebracht und 2½ Stdn. lang bei genau 60° C gehalten. Dann kühlt man das Reagensglas ab, säuert die Lösung mit 10%iger Essigsäure an, fügt aus einer Mikrobürette genau 2 *ccm* der 0,005 n-Jodlösung hinzu und titriert nach dem Umschütteln den Überschuß von Jod mit 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung mit Hilfe einer Mikrobürette zurück. Auf dieselbe Art wird gleichzeitig eine Blindbestimmung durchgeführt. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung $y = \frac{x - 0{,}28}{0{,}9}$, in der x die verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung, y die Fructosemenge in *mg* bedeutet, oder auch nach der Tab. XXIV.

Tabelle XXIV.

0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung					0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung				
	0	2	4	6	8		0	2	4	6	8
ccm	*mg* Fructose					*ccm*	*mg* Fructose				
0,30	0,02	0,04	0,07	0,09	0,11	1,00	0,80	0,82	0,84	0,87	0,89
0,40	0,13	0,16	0,18	0,20	0,22	1,10	0,91	0,93	0,96	0,98	1,00
0,50	0,24	0,27	0,29	0,31	0,33	1,20	1,02	1,04	1,07	1,09	1,11
0,60	0,36	0,38	0,40	0,42	0,44	1,30	1,13	1,16	1,18	1,20	1,22
0,70	0,47	0,49	0,51	0,53	0,56	1,40	1,24	1,27	1,29	1,31	1,33
0,80	0,58	0,60	0,62	0,64	0,67	1,50	1,36	1,38	1,40	1,42	1,44
0,90	0,69	0,71	0,73	0,76	0,78	1,60	1,47	1,49	—	—	—

Tabelle XXV.

0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung					0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung				
	0	2	4	6	8		0	2	4	6	8
ccm	*mg* Zucker					*ccm*	*mg* Zucker				
0,0	—	0,004	0,007	0,011	0,014	1,0	0,179	0,183	0,186	0,190	0,193
0,1	0,018	0,021	0,025	0,029	0,032	1,1	0,197	0,200	0,204	0,208	0,211
0,2	0,036	0,039	0,043	0,046	0,050	1,2	0,215	0,218	0,222	0,226	0,229
0,3	0,054	0,057	0,061	0,064	0,068	1,3	0,233	0,236	0,240	0,243	0,247
0,4	0,072	0,075	0,079	0,082	0,086	1,4	0,251	0,254	0,258	0,261	0,265
0,5	0,089	0,093	0,097	0,100	0,104	1,5	0,268	0,272	0,276	0,279	0,283
0,6	0,107	0,111	0,115	0,118	0,122	1,6	0,286	0,290	0,293	0,297	0,301
0,7	0,125	0,129	0,132	0,136	0,140	1,7	0,304	0,308	0,311	0,315	0,319
0,8	0,143	0,147	0,150	0,154	0,158	1,8	0,322	0,326	0,329	0,333	0,336
0,9	0,161	0,165	0,168	0,172	0,175	1,9	0,340	0,344	0,347	0,351	0,354

Die Bestimmung der Glucose in Abwesenheit von Fructose wird auf dieselbe Art wie bei der Bestimmung des Invertzuckers durchgeführt; die Berechnung erfolgt nach der Gleichung: $x = 0{,}358 \cdot \frac{a - b}{a}$, (siehe S. 75) oder auch nach der Tab. XXV (S. 81).

Der Glucosegehalt wird in Gegenwart von Fructose aus der Differenz der für den Invertzucker- und den Fructosegehalt gefundenen Werte bestimmt.

Mikrobestimmung der Polysaccharide.

a) Mikrobestimmung der Maltose.

Reagenzien:

1. 0,1 n-Jod-Jodkaliumlösung,
2. 0,1 n-Natronlauge,
3. Konzentrierte Salzsäure (D 1,19),
4. 5%ige Natriumsulfitlösung,
5. 20%ige Natronlauge,
6. 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung
   [1,65 *g* $K_3Fe(CN)_6 + 10{,}6$ *g* wasserfreie Soda im Liter],
7. Reagens zur Fällung von Ferrocyanid (jedesmal frisch bereitet aus 50 *ccm* 10%iger Zinksulfatlösung und 50 *ccm* 5%iger Kaliumjodidlösung),
8. 3%ige Essigsäure,
9. 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung,
10. 1%ige, mit Kochsalz gesättigte Stärkelösung.

Ausführung der Bestimmung.

5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung, die nicht mehr als 7 *mg* Maltose enthalten soll, werden in einem Meßreagensglas von 20 *ccm* Inhalt (Abb. 11) mit 0,6 *ccm* 0,1 n-Jodlösung und 1,0 *ccm* 0,1 n-Natronlauge versetzt und durchgeschüttelt. Nach 30—40 min gibt man 1,6 *ccm* konz. Salzsäure zu; der Überschuß an Jod wird mit 5%iger Natriumsulfitlösung entfernt. Sodann erhitzt man das verschlossene Glas im siedenden Wasserbad 1 Stde., bei Gegenwart von Fructose 2 Stdn. lang. Nach dem Abkühlen wird das Hydrolysat zunächst mit 20%iger Natronlauge ungefähr, danach mit 0,1 n-Natronlauge genau neutralisiert und bis zur Marke aufgefüllt.

Abb. 11.

Im Falle der Anwesenheit von Saccharose wird diese (vor der Oxydation der Maltose) invertiert, indem die Lösung (5 *ccm*) mit 0,5 *ccm* konz. Salzsäure 8 min lang auf 68—70° C erhitzt und nach dem Abkühlen mit Natronlauge neutralisiert wird.

2 *ccm* der neutralen Lösung werden mit 2 *ccm* alkalischer 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung versetzt, im siedenden Wasserbad 15 min erhitzt; nach dem Abkühlen fügt man 3 *ccm* Reagens

zur Fällung des Ferrocyanids hinzu. Dann wird mit 2 *ccm* 3%iger Essigsäure angesäuert und das freie Jod nach Zugabe von 2 Tropfen 1%iger Stärkelösung mit 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Gleichzeitig wird eine entsprechende Blindbestimmung durchgeführt.

Der Maltosegehalt (x) in der Untersuchungslösung (5 *ccm*) ergibt sich aus der Formel: $x = 7{,}16 \cdot \frac{a - b}{a}$, worin a und b die verbrauchte Anzahl *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung der Blindbestimmung bezw. des tatsächlichen Versuchs bedeuten.

b) Mikrobestimmung der Fructoside.

Die Fructoside, d. h. die Zucker, die Fructose enthalten (Saccharose, Gentianose und Melezitose), werden nach dem Gehalt an Fructose berechnet.

Die Methode beruht darauf, daß Fructose im Gegensatz zu Glucose und Galactose beim Erhitzen mit Phosphormolybdänsäurereagens nach O. Folin und H. Wu[1]) eine Blaufärbung gibt, die mit 0,01 n-Permanganatlösung in der Kälte titriert wird, bis die Lösung farblos ist.

Reagenzien:

1. Phosphormolybdänsäure-Reagens nach Folin-Wu.

2. 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung (täglich frisch durch Verdünnen einer 0,1 n-Lösung zubereitet und mit 0,01 n-Oxalsäurelösung kontrolliert).

Ausführung der Bestimmung.

Zur Bestimmung der Gesamtmenge an Fructose (d. h. an freier und gebundener Fructose) werden 2 *ccm* der Untersuchungslösung, die nicht mehr als 0,5 *mg* Fructose enthalten, in einem Reagensglas mit 2 *ccm* Folin-Wu-Reagens vermischt und im siedenden Wasserbad 30 min lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 0,1 n-Permanganatlösung aus einer Mikrobürette bis zum Erscheinen einer schwachrosa Färbung titriert.

1 *mg* Fructose verbraucht 2,05 *ccm* 0,01 n-Permanganatlösung, oder 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 0,488 *mg* Fructose[2]). Die Berechnung des Fructosidengehaltes wird nach der Menge an gebundener Fructose durchgeführt. Der Disaccharidgehalt (Saccharose) in 2 *ccm* Untersuchungslösung wird durch Multiplikation der Fructosemenge mit 1,9, der Trisaccharidgehalt (Gentianose und Melezitose) durch Multiplikation mit 2,8 erhalten.

c) Mikrobestimmung der Galactoside.

Die Galactoside, d. h. die Zucker, die Galactose enthalten (Lactose, Manninotriose), werden mit Hilfe des Galactosegehaltes berechnet. Zur Bestimmung der Galactose wird die Zuckerlösung mit Hilfe von

[1]) Journ. of Biol. Chem. **41**, 367 (1920); vergl. diese Ztschrft. **63**, 206 (1923). — [2]) R. Stöhr, Ztschrft. f. physiol. Chem. **222**, 261 (1933).

2%iger Schwefelsäurelösung 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad invertiert und nach dem Abkühlen mit Natronlauge neutralisiert; sodann werden zu 2 *ccm* neutraler Zuckerlösung 50 *mg* Hefe (Saccharomyces cerevisiae) hinzugefügt. Die Gärung wird im Probierglas im Thermostaten bei 30° 3 Stdn. lang durchgeführt. Um Selbstgärung der Hefe zu vermeiden, wird letztere gespült und unmittelbar vor Gebrauch im Thermostaten 30 min bei 30° gehalten. Nach der Gärung wird die Lösung durch eine Nutsche in ein Meßreagensglas (Abb. 12) filtriert und mit Wasser auf 10 *ccm* aufgefüllt. In der verdünnten Lösung wird die Bestimmung der Galactose auf folgende Weise durchgeführt:

Abb. 12.

Reagenzien:

1. 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung
   [1,65 *g* $K_3Fe(CN)_6$ + 10,6 *g* wasserfreie Soda im Liter],
2. 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung,
3. Reagens zur Fällung von Ferrocyanid (siehe S. 82),
4. 3%ige Essigsäure,
5. 1%ige Stärkelösung.

Ausführung der Bestimmung.

2 *ccm* der Lösung werden in einem Probierglas mit 2 *ccm* alkalischer 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung gemischt und im kochenden Wasserbad 15 min erhitzt.

Nach Abkühlung fügt man zwecks Fällung des entstandenen Ferrocyanids 3 *ccm* Reagens hinzu und säuert mit 2 *ccm* 3%iger Essigsäure an. Das abgeschiedene freie Jod wird in Anwesenheit von Stärke mit 0,005 n-Thiosulfatlösung titriert.

Tabelle XXVI.

Tabelle zur Berechnung der Galactosemenge in 2 *ccm* Zuckerlösung.

0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung					0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung				
	0	2	4	6	8		0	2	4	6	8
ccm	*mg* Galactose					*ccm*	*mg* Galactose				
0,0	—	0,004	0,008	0,011	0,015	1,0	0,191	0,194	0,198	0,202	0,206
0,1	0,019	0,023	0,027	0,030	0,034	1,1	0,210	0,213	0,217	0,221	0,225
0,2	0,038	0,042	0,046	0,050	0,053	1,2	0,229	0,232	0,236	0,240	0,244
0,3	0,057	0,061	0,065	0,069	0,072	1,3	0,248	0,251	0,255	0,259	0,263
0,4	0,076	0,080	0,084	0,088	0,091	1,4	0,267	0,270	0,274	0,278	0,282
0,5	0,095	0,099	0,103	0,107	0,110	1,5	0,286	0,289	0,293	0,297	0,301
0,6	0,114	0,118	0,122	0,126	0,129	1,6	0,305	0,308	0,312	0,316	0,320
0,7	0,133	0,137	0,141	0,145	0,148	1,7	0,324	0,328	0,331	0,335	0,339
0,8	0,152	0,156	0,160	0,164	0,168	1,8	0,343	0,347	0,350	0,354	0,358
0,9	0,171	0,175	0,179	0,183	0,187	1,9	0,362	0,366	0,369	0,373	0,377

Der Titer der $K_3Fe(CN)_6$-Lösung wird durch einen Blindversuch festgestellt, der ebenso wie die eigentliche Bestimmung durchgeführt wird. Die Berechnung des Galactosegehaltes ergibt sich aus der Formel: $x = 0{,}381 \cdot \frac{a - b}{a}$ (a und b = *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung des Blindversuchs und der eigentlichen Bestimmung), oder auch nach der Tab. XXVI (S. 84).

Der Lactosegehalt wird durch Multiplikation der Galactosemenge mit dem Faktor 1,9, der Manninotriosegehalt in der gleichen Weise mit Hilfe des Faktors 1,4 bestimmt.

d) Mikrobestimmung der Fructoside und Galactoside.

Die Fructo- und Galactoside — die Zucker, welche Fructose und Galactose enthalten (Raffinose und Stachyose) — können in Gegenwart von Fructosiden aus dem Galactosegehalt und in Gegenwart von Galactosiden aus dem Fructosegehalt bestimmt werden. Der Raffinosegehalt wird durch Multiplikation der Fructose- oder Galactosemenge mit dem Faktor 2,8 berechnet. Die Berechnung des Stachyosegehaltes wird durch Multiplikation der Fructosemenge mit dem Faktor 3,7 und bei Bestimmung nach der Galactosemenge mit Hilfe des Faktors 1,85 durchgeführt.

e) Die Bestimmung der Trehalose

erfolgt nach Hydrolyse mit Hilfe von 2%iger Schwefelsäurelösung (2 Stdn. lang auf dem Wasserbad) durch Bestimmung der Glucose mit Hilfe von alkalischer 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung. Der Trehalosegehalt wird durch Multiplikation der Glucosemenge mit dem Faktor 0,95 errechnet. Die Glucosemenge wird aus Tab. XXV (S. 81) entnommen.

II. Gruppe.

a) Die Bestimmung der Pektinstoffe.

Reagenzien:

1. 10%ige Natronlauge,
2. 10%ige Schwefelsäure,
3. 0,05 n-Kaliumdichromatlösung,
4. konz. Schwefelsäure,
5. 5%ige Kaliumjodidlösung,
6. 0,05 n-Thiosulfatlösung,
7. 1%ige Stärkelösung.

Ausführung der Bestimmung.

50 *ccm* der zu untersuchenden Lösung werden mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge versetzt, gemischt und 10 min stehen gelassen. Nach dem Verseifen fügt man 5 *ccm* 10%ige Schwefelsäurelösung hinzu, rührt vorsichtig um und destilliert 30 *ccm* ab.

Das Destillat wird wieder in den Destillierkolben übergeführt und mit 5—6 Tropfen 10%iger Natronlauge und 10%iger Schwefelsäure versetzt. Dann werden wieder 20 *ccm* und schließlich auf die gleiche Weise zum drittenmal 9 *ccm* abdestilliert. Diese 9 *ccm* des Destillates werden in einem Meßkölbchen von 10 *ccm* gesammelt und bis zur Marke aufgefüllt.

Vor der Bestimmung des Methylalkohols wird sodann die Chromatmischung vorbereitet. Zu diesem Zweck werden mit der Mikropipette in ein Reagensglas genau 2 *ccm* 0,05 n-Kaliumdichromatlösung gegeben, und dann fügt man vorsichtig längs der Wand des Reagensglases 2 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu. Nach Abkühlung werden bei Zimmertemperatur in dieses Reagensglas mit einer Mikropipette genau 2 *ccm* des erhaltenen Destillates hinzugefügt. Hierauf läßt man bei Zimmertemperatur 10 min zwecks Oxydation des Methylalkohols stehen. Sodann fügt man 10 *ccm* Wasser und 2 *ccm* 5%iger Kaliumjodatlösung hinzu und mischt gut durch. Das freie Jod wird nach Zugabe von 2 Tropfen 1%iger Stärkelösung mit 0,05 n-Thiosulfatlösung titriert.

Der Methylalkoholgehalt (x) in 100 *ccm* der zu untersuchenden Lösung ergibt sich aus der Formel: $x = n \cdot 0{,}267 \cdot 5 \cdot 2$ oder $x = 2{,}67\ n$ (n = *ccm* 0,05 n-Thiosulfatlösung).

Bei der orientierenden Bestimmung des Gehaltes an Pektinstoffen wird die bestimmte Menge Methylalkohol mit 10 multipliziert; bei der exakten Bestimmung wird dagegen die entsprechende Berechnung gemacht, wobei man von dem Prozentgehalt des Alkohols in dem Pektin der Untersuchungsprobe ausgehen muß; es ist dann:

$x = 2{,}67\ n \cdot K$ (wobei K der Koeffizient in der Berechnung — Tab. XVI, S. 70 — ist).

b) Die Bestimmung von Dextrin und Gummi.

Reagenzien:

1. Eine saure Lösung von Ammoniummolybdat: Man löst 25 *g* $(NH_4)_2MoO_4$ in 200 *ccm* Wasser, filtriert in einen Meßkolben von 500 *ccm* und versetzt vorsichtig unter beständigem Umschütteln mit 250 *ccm* konz. Schwefelsäure; nach dem Abkühlen wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Das Reagens wird durch eine Nutsche filtriert.

2. Eine 0,01 n-Permanganatlösung wird täglich frisch durch Verdünnen einer 0,1 n-Lösung bereitet und durch Titrieren mit 0,1 n-Oxalsäurelösung kontrolliert.

Ausführung der Bestimmung des Dextrins.

2 *ccm* der Dextrinlösung, die nicht weniger als 0,1% Dextrin enthalten, werden mit Hilfe einer Mikropipette in ein Probierglas (2 × 12) eingefüllt; dann fügt man 2 *ccm* des Ammoniummolybdat-Reagenses

hinzu und mischt gut durch. Daraufhin wird das Gläschen verschlossen und 3 Stdn. lang in kochendes Wasser eingestellt.

Danach wird die Lösung im Laufe von 2 min abgekühlt und mit 0,01 n-Permanganatlösung aus einer Mikrobürette titriert bis zum Erscheinen einer im Laufe von 6—7 Sek. nicht verschwindenden schwachen Rosafärbung.

Die Menge des Dextrins in 2 *ccm* der Lösung wird berechnet nach der Formel:

$$x = \frac{a + 0{,}25}{0{,}75},$$

(a = *ccm* der 0,01 n-Permanganatlösung) oder der Tab. XXVII entnommen.

Tabelle XXVII.

Tabelle zur Berechnung der Dextrinmenge in 2 *ccm* Lösung.

0,01 *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung	*ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung			0,01 *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung	*ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung		
	1	2	3		1	2	3
	mg Dextrin				*mg* Dextrin		
0,00	—	3,00	4,33	0,50	2,33	3,66	5,00
0,05	—	3,07	4,40	0,55	2,40	3,73	—
0,10	—	3,13	4,46	0,60	2,46	3,80	—
0,15	—	3,20	4,53	0,65	2,53	3,86	—
0,20	—	3,26	4,60	0,70	2,60	3,93	—
0,25	2,00	3,33	4,66	0,75	2,66	4,00	—
0,30	2,06	3,40	4,73	0,80	2,73	4,06	—
0,35	2,13	3,47	4,80	0,85	2,80	4,13	—
0,40	2,20	3,53	4,86	0,90	2,86	4,20	—
0,45	2,26	3,60	4,93	0,95	2,93	4,26	—

Ausführung der Bestimmung von Gummi.

1 *ccm* der Lösung, die 3,0—0,2 *mg* Gummi enthält, wird mit einer Mikropipette in ein Probierglas (2 × 12) eingefüllt; sodann fügt man 2 *ccm* des Molybdänreagenses hinzu und mischt gut durch. Darauf wird das Gläschen verschlossen und 3 Stdn. lang im kochenden Wasserbad gehalten.

Das Titrieren wird unter Verwendung einer Mikrobürette nach Abkühlung innerhalb von 2 min mit 0,01 n-Permanganatlösung ausgeführt bis zum Erscheinen einer im Lauf von 6—7 Sek. nicht verschwindenden schwachen Rosafärbung.

Die Menge des Gummis in 1 *ccm* der Lösung wird nach der Formel:

$$x = \frac{a + 0{,}12}{1{,}93}$$

(a = *ccm* 0,01 n-Permanganatlösung) berechnet oder der Tab. XXVIII entnommen.

Tabelle XXVIII.

Tabelle zur Berechnung der Gummimenge in 1 *ccm*-Lösung.

0,01 *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung	*ccm* 0,01-$KMnO_4$-Lösung					
	0	1	2	3	4	5
	Gummi in *mg*					
0,00	—	0,58	1,10	1,61	2,13	2,65
0,05	—	0,61	1,12	1,64	2,16	2,68
0,10	—	0,63	1,15	1,67	2,19	2,70
0,15	—	0,66	1,18	1,70	2,21	2,73
0,20	—	0,68	1,20	1,72	2,23	2,76
0,25	—	0,71	1,23	1,75	2,26	2,78
0,30	0,22	0,73	1,26	1,77	2,29	2,81
0,35	0,24	0,76	1,28	1,80	2,31	2,83
0,40	0 27	0,79	1,31	1,83	2,34	2,86
0,45	0,30	0,81	1,33	1,85	2,37	2,88
0,50	0,32	0,83	1,36	1,88	2,39	2,91
0,55	0,35	0,86	1,38	1,90	2,42	2,94
0,60	0,37	0,89	1,41	1,93	2,44	2,96
0,65	0,40	0,91	1,44	1,95	2,47	2,99
0,70	0,42	0,94	1,46	1,98	2,50	—
0,75	0,45	0,97	1,49	2,00	2,52	—
0,80	0,48	1,00	1,51	2,03	2,55	—
0,85	0,50	1,02	1,54	2,06	2,57	—
0,90	0,53	1,05	1,56	2,09	2,60	—
0,95	0,55	1,07	1,59	2,11	2,63	—

c) Die Bestimmung von β-Amylan.

Zur Bestimmung des β-Amylans wird die zu untersuchende Lösung mit Hilfe von 2%iger Schwefelsäurelösung 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad invertiert und nach dem Abkühlen mit Natronlauge neutralisiert. Die gebildete Glucose wird mit alkalischer 0,005 n-Kaliumferricyanid-Lösung bestimmt und nach Tab. XXV (S. 81) berechnet. Der β-Amylangehalt wird durch Multiplikation der Glucosemenge mit dem Faktor 0,9 berechnet.

III. Gruppe.

Mikrobestimmung des Inulins.

Reagenzien:

1. Phosphor-Molybdänsäurereagens nach Folin-Wu.
2. 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung.

2 *ccm* Inulinlösung, die nicht mehr als 0,5 *mg* Inulin enthalten, werden in einem Reagensglas mit 2 *ccm* Folin-Wu-Reagens vermischt

und im siedenden Wasserbad 1½ Stdn. lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 0,01 n-Permanganatlösung aus einer Mikrobürette bis zum Erscheinen einer schwachrosa Färbung titriert. Ein Überschuß an Permanganat verschwindet allmählich infolge der Weiteroxydation der Spaltprodukte des Inulins. Bei höheren Inulinkonzentrationen sind die Lösungen am Ende der Titration nicht farblos, sondern schwach gelb gefärbt.

1 *mg* Inulin verbraucht 1,85 *ccm* 0,01 n-Permanganatlösung oder 1 *ccm* 0,01 n dieser Lösung entspricht 0,54 *mg* Inulin.

IV. Gruppe.

Mikrobestimmung der Stärke.

Zur Bestimmung der Hydrolysenprodukte der Stärke (hierzu vergl. S. 78) werden 2 *ccm* Untersuchungslösung in einem Probierglas mit 2 *ccm* alkalischer 0,01 n-Kaliumferricyanidlösung [3,3 *g* $K_3Fe(CN)$ + 10,6 *g* Na_2CO_3 (wasserfrei) in 1 *l* der Lösung] vermischt und im kochenden Wasserbad 30 min erhitzt. Nach einer Abkühlung innerhalb von 2 min werden zur Fällung des entstandenen Ferrocyanids 3 *ccm* Reagens (50 *ccm* 10%iger $ZnSO_4$-Lösung + 50 *ccm* 5%iger KJ-Lösung) hinzugefügt; die Flüssigkeit wird mittels 2 *ccm* 3%iger Essigsäure angesäuert. Das abgeschiedene freie Jod wird nach Zusatz von 2 Tropfen 1%iger Stärkelösung mit 0,005 n-Thiosulfatlösung titriert.

Die Blindbestimmung wird wie folgt ausgeführt: 1 *ccm* des verdünnten Speichels wird in einen Meßkolben von 100 *ccm* eingefüllt; man füllt bis zur Marke mit Wasser auf, mischt gut durch und filtriert. Mit Hilfe dieses Filtrats wird die Blindbestimmung, wie weiter oben beschrieben, durchgeführt.

Tabelle XXIX.

Tabelle zur Berechnung der Stärke in 2 *ccm* Untersuchungslösung.

0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	*ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung				0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	*ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung			
	0	1	2	3		0	1	2	3
	Stärke in *mg*					Stärke in *mg*			
0,00	—	0,210	0,452	0,693	0,50	0,090	0,331	0,572	0,813
0,05	—	0,222	0,464	0,705	0,55	0,102	0,343	0,584	0,825
0,10	—	0,234	0,476	0,717	0,60	0,114	0,355	0,596	0,837
0,15	0,006	0,246	0,488	0,729	0,65	0,126	0,367	0,608	0,849
0,20	0,018	0,258	0,500	0,741	0,70	0,138	0,380	0,620	0,861
0,25	0,030	0,271	0,512	0,753	0,75	0,150	0,392	0,632	0,873
0,30	0,042	0,283	0,524	0,765	0,80	0,162	0,404	0,644	0,885
0,35	0,054	0,295	0,536	0,777	0,85	0,174	0,416	0,656	0 897
0,40	0,066	0,307	0,548	0,789	0,90	0,186	0,428	0,668	0,910
0,45	0,078	0,319	0,560	0,801	0,95	0,198	0,440	0,681	—

Die Menge an Stärke in 2 *ccm* der Untersuchungslösung wird nach der Formel:

$$x = \frac{a - 0{,}125}{4{,}15}$$

(a = verbrauchte *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung) berechnet, oder auch nach der Tab. XXIX (S. 89) ermittelt.

V. Gruppe.

a) Mikrobestimmung des Xylans oder Arabans.

Bei der Bestimmung des Xylans oder Arabans wird die zu untersuchende Lösung mit Hilfe von 2%iger Schwefelsäure 50—60 min lang auf dem Wasserbad hydrolysiert. Die gebildete Xylose oder Arabinose wird mit Hilfe der alkalischen Kaliumferricyanidlösung bestimmt.

Wenn die Untersuchungslösung Hexosen enthält, so werden die Pentosen nach Vergärung der Hexosen mit Saccharomyces cerevisiae bestimmt (S. 83/84).

Zwecks Bestimmung der Pentosen werden 2 *ccm* der neutralen Lösung mit 2 *ccm* alkalischer 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung versetzt. Das Gläschen wird im siedenden Wasserbad 15 min lang erhitzt; nach dem Abkühlen werden 3 *ccm* Reagens zur Fällung des Ferrocyanids hinzugefügt. Dann wird mit 2 *ccm* 3%iger Essigsäure angesäuert und das freie Jod nach Zugabe von 2 Tropfen 1%iger Stärkelösung mit 0,005 n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Gleichzeitig wird auf analoge Art eine Blindbestimmung durchgeführt.

Der Xylosegehalt in 2 *ccm* der Untersuchungslösung wird nach der Formel bestimmt:

$$x = 0{,}358 \cdot \frac{a - b}{a}$$

(a und b = verbrauchte *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung beim Blindversuch und bei der eigentlichen Bestimmung) oder auch nach der Tab. XXV (S. 81) berechnet.

Der Xylangehalt wird durch Multiplikation der Xylosemenge mit dem Faktor 0,88 erhalten.

Bei der Bestimmung des Arabans wird der Arabinosegehalt in 2 *ccm* Untersuchungslösung nach der Formel $x = 0{,}343 \cdot \frac{a - b}{a}$ oder auch nach Tab. XXX (S. 91) berechnet.

Der Arabangehalt wird durch Multiplikation der Arabinosemenge mit dem Faktor 0,88 erhalten.

b) Mikrobestimmung des Protopektins.

Bei der Extraktion mit Hilfe von heißem Wasser wird das Protopektin zu Pektin hydrolysiert, das nach dem Gehalt an Methylalkohol bestimmt wird (S. 86).

Tabelle XXX.

Tabelle zur Berechnung der Arabinose in 2 *ccm* Untersuchungslösung.

0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung					0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung				
	0	2	4	6	8		0	2	4	6	8
ccm	Arabinose in *mg*					*ccm*	Arabinose in *mg*				
0,0		0,003	0,007	0,010	0,014	1,0	0,172	0,175	0,178	0,182	0,185
0,1	0,017	0,021	0,024	0,027	0,031	1,1	0,189	0,192	0,196	0,199	0,202
0,2	0,034	0,038	0,041	0,044	0,048	1,2	0,206	0,209	0,213	0,216	0,220
0,3	0,051	0,055	0,058	0,062	0,065	1,3	0,223	0,226	0,230	0,233	0,237
0,4	0,069	0,072	0,075	0,079	0,082	1,4	0,240	0,244	0,247	0,250	0,254
0,5	0,086	0,089	0,093	0,096	0,099	1,5	0,257	0,261	0,264	0,267	0,271
0,6	0,103	0,106	0,110	0,113	0,117	1,6	0,274	0,278	0,281	0,285	0,288
0,7	0,120	0,123	0,127	0,130	0,134	1,7	0,291	0,295	0,298	0,302	0,305
0,8	0,137	0,141	0,144	0,147	0,151	1,8	0,309	0,312	0,315	0,319	0 322
0,9	0,154	0,158	0,161	0,165	0,168	1,9	0,326	0,329	0,333	0,336	0,340

VI. Gruppe.

a) Mikrobestimmung des Mannans und des Galactans nebeneinander.

Aus dem erhaltenen Hydrolysat (S. 78: Die Hydrolyse der Kohlenhydrate der VI. Gruppe) entnimmt man drei Proben zu je 2 *ccm*:

Die erste Probe wird mit Wasser auf 10 *ccm* verdünnt; in dieser Lösung wird die Gesamtmenge an reduzierenden Stoffen bestimmt.

Zur zweiten Probe werden 50 *mg* Saccharomyces cerevisiae und 1 Tropfen 5%iger Dinatriumphosphatlösung hinzugefügt. Die Gärung wird im Probierglas im Thermostaten bei 30° 12 Stdn. durchgeführt; darauf wird 1 Tropfen 5%iger Bleiacetatlösung hinzugefügt, durchgemischt und 1 Tropfen 10%iger Natriumsulfatlösung hinzugegeben. In dieser Probe wird die Menge an reduzierenden Stoffen (Pentosen), die nach der Vergärung der Hexosen verbleibt, bestimmt.

Zur Bestimmung der Galactose wird die Vergärung des Zuckers in einer dritten Probe ohne Phosphatzusatz innerhalb von 3 Stdn. durchgeführt.

Nach der Gärung werden die Proben durch eine Nutsche in ein Meßreagensglas (Abb. 12, S. 84) filtriert und mit Wasser wie die erste Probe auf 10 *ccm* aufgefüllt.

In jeder Einzelprobe wird die Bestimmung der reduzierenden Stoffe auf folgende Weise durchgeführt:

2 *ccm* der verdünnten Lösung werden in einem Probierglas mit 2 *ccm* alkalischer 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung durchgemischt und im kochenden Wasserbad 15 min erhitzt.

Nach der Abkühlung fügt man zwecks Fällung des Ferrocyanids 3 *ccm* Reagens (50 *ccm* 10%ige $ZnSO_4$-Lösung + 50 *ccm* 5%ige KJ-Lösung) hinzu, säuert mit 2 *ccm* 3%iger Essigsäure an und titriert dann das freigemachte Jod nach Zusatz von Stärke mit 0,005 n-Thiosulfatlösung.

Der Titer der alkalischen 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung wird durch einen Blindversuch festgestellt, der ebenso wie die eigentliche Bestimmung durchgeführt wird.

Die Berechnung des Hexosegehaltes wird auf folgende Weise durchgeführt:

Die Gesamtmenge an reduzierenden Stoffen in der ersten Probe = A *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung.

Restliche Menge an reduzierenden Stoffen (Pentosen) nach der Vergärung der Hexosen in der zweiten Probe = B *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung.

Restliche Menge an reduzierenden Stoffen (Pentosen und Galactose) nach der Vergärung von Mannose in der dritten Probe = C *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung.

Tabelle XXXI.

Tabelle zur Berechnung der Mannan- oder der Cellulosemenge in 2 *ccm* Lösung.

0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung					0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung				
	0	2	4	6	8		0	2	4	6	8
ccm	Hexosan in *mg*					*ccm*	Hexosan in *mg*				
0,0	—	0,003	0,006	0,010	0,013	1,0	0,161	0,164	0,167	0,171	0,174
0,1	0,016	0,019	0,023	0,026	0,029	1,1	0,177	0,180	0,183	0,187	0,190
0,2	0,032	0,035	0,039	0,042	0,045	1,2	0,193	0,196	0,199	0,203	0,206
0,3	0,048	0,052	0,055	0,058	0,061	1,3	0,209	0,212	0,215	0,219	0,222
0,4	0,064	0,068	0,071	0,074	0,077	1,4	0,225	0,229	0,231	0,235	0,238
0,5	0,081	0,084	0,087	0,090	0,093	1,5	0,242	0,245	0,247	0,251	0,254
0,6	0,097	0,100	0,103	0,106	0,109	1,6	0,258	0,261	0,263	0,267	0,270
0,7	0,113	0,116	0,119	0,122	0,125	1,7	0,274	0,277	0,280	0,283	0,286
0,8	0,129	0,132	0,135	0,138	0,142	1,8	0,290	0,293	0,296	0,299	0,303
0,9	0,145	0,148	0,151	0,155	0,158	1,9	0,306	0,309	0,312	0,315	0,319

Dann ist

die Gesamtmenge an Hexosen = A — B,

die Menge an Mannose = A — C,

die Menge an Galactose = C — B,

die Menge an Hexosen wird nach der Formel berechnet:

$$\text{Mannose} = 0{,}358 \cdot \frac{a - b}{n},$$

$$\text{Galactose} = 0{,}381 \cdot \frac{a - b}{a}.$$

(a und b = *ccm* verbrauchte 0,005 n-Thiosulfatlösung bei dem Blindversuch und der eigentlichen Bestimmung.)

Der Hexosangehalt in 2 *ccm* Untersuchungslösung wird durch Multiplikation der Hexosemenge mit dem Faktor 0,9 oder nach der Tabelle XXXI (S. 92) bestimmt.

Der Galactangehalt in 2 *ccm* Untersuchungslösung ergibt sich aus der Tab. XXXII.

Tabelle XXXII.

Tabelle zur Berechnung der Galactanmenge in 2 *ccm* Lösung.

0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung					0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,01 *ccm* 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung				
	0	2	4	6	8		0	2	4	6	8
ccm	Galactan in *mg*					*ccm*	Galactan in *mg*				
0,0	—	0,003	0,007	0,010	0,014	1,0	0,172	0,175	0,178	0,182	0,185
0,1	0,017	0,021	0,024	0,027	0,031	1,1	0,189	0,192	0,196	0,200	0,202
0,2	0,034	0,038	0,041	0,045	0,048	1,2	0,206	0,209	0,213	0,217	0,220
0,3	0,051	0,055	0,058	0,062	0,065	1,3	0,223	0,226	0,230	0,234	0,237
0,4	0,068	0,072	0,075	0,079	0,082	1,4	0,240	0,244	0,247	0,251	0,254
0,5	0,086	0,089	0,093	0,096	0,099	1,5	0,257	0,261	0,264	0,268	0,271
0,6	0,103	0,106	0,110	0,113	0,117	1,6	0,274	0,278	0,281	0,285	0,288
0,7	0,120	0,123	0,127	0,130	0,134	1,7	0,292	0,295	0,298	0,302	0,305
0,8	0,137	0,141	0,144	0,147	0,151	1,8	0,309	0,312	0,316	0,319	0,322
0,9	0,154	0,158	0,161	0,164	0,168	1,9	0,326	0,329	0,333	0,336	0,340

b) Die Bestimmung der Pentosane.

Die Pentosane, die in heißem Wasser unlöslich sind, aber mit 2%iger Schwefelsäurelösung hydrolytisch gespalten werden, können nach der Hydrolyse in dem Hydrolysat mit Hilfe alkalischer 0,005 n-$K_3Fe(CN)_6$-Lösung bestimmt werden (S. 83/84 und 91), nachdem bei Gegenwart von Hexose diese mit Hilfe von Saccharomyces cerevisiae bei Anwesenheit von Phosphat vergoren worden ist.

Der Xylosegehalt wird nach der Formel berechnet:

$$x = 0{,}358 \cdot \frac{a - b}{a},$$

oder auch nach der Tab. XXV (S. 81).

Der Arabinosegehalt wird nach der Formel $x = 0{,}343 \cdot \frac{a - b}{a}$ oder auch nach der Tab. XXX (S. 91) ermittelt.

Der Pentosangehalt wird durch Multiplikation der Pentosemenge mit dem Faktor 0,88 erhalten.

c) Die Bestimmung des α-Amylans.

Die Bestimmung des α-Amylans wird mit Hilfe der bei der Hydrolyse gebildeten Glucose durchgeführt, die aus der Differenz der vor und nach Vergärung mit Hilfe von Saccharomyces cerevisiae in Abwesenheit von Phosphat gefundenen Werte bestimmt wird (S. 91).

Der Glucosegehalt wird nach Tab. XXV (S. 81) errechnet.

Der α-Amylangehalt wird durch Multiplikation der Glucosemenge mit dem Faktor 0,9 ermittelt.

VII. Gruppe.

Mikrobestimmung der Cellulose.

Zu 2 *ccm* des neutralen Hydrolysates (Auflösung der Cellulose — VII. Gruppe, S. 79) werden 2 *ccm* alkalische 0,005 n-Kaliumferricyanidlösung hinzugefügt; das Gläschen wird im kochenden Wasserbad 15 min erhitzt. Nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur werden 3 *ccm* des Reagenses für die Fällung des entstandenen Ferrocyanides hinzugefügt, mit 2 *ccm* 3%iger Essigsäure angesäuert, und das freigemachte Jod wird nach Zusatz von 2 Tropfen 1%iger Stärkelösung mit 0,005 n-Thiosulfatlösung titriert.

Auf dieselbe Art wird gleichzeitig eine Blindbestimmung durchgeführt.

Der Glucosegehalt in 2 *ccm* der Lösung wird nach der Formel berechnet: $x = 0{,}358 \cdot \frac{a-b}{a}$, oder auch nach der Tab. XXV (S. 81) ermittelt.

Der Cellulosegehalt wird durch Multiplikation der Glucosemenge mit dem Faktor 0,9 oder nach der Tabelle XXXI (S. 92) bestimmt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Klockmann. K. Fresenius. H. Brückner.

Elektroden. Ein Anwendungsgebiet, für das nach S. B. Ellis und S. J. Kiehl[1]) die Glaselektrode mit besonderem Vorteil Verwendung finden kann, sind Messungen in ungepufferten Lösungen. Für diesen Zweck erweisen sich die sehr weichen Glassorten von niedrigem Widerstand (so z. B. das Corning-Glas Nr. 015) wegen ihrer hohen Löslich-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2139 (1935).

keit und der damit einhergehenden starken Alkaliabgabe als wenig vorteilhaft. Empfehlenswerter sind hier die normalweichen Natrongläser, deren höherer Widerstand dann allerdings durch eine passend gewählte Meßvorrichtung — z. B. ein empfindliches Röhrenpotentiometer — ausgeglichen werden muß. Die in Abb. 13 wiedergegebene Glaselektrode weicht von der üblichen Form ab. Sie besteht aus einer cylindrischen Erweiterung S eines etwa 6—7 *mm* starken Rohres aus normalweichem Glas und wird durch Ausblasen unter gleichzeitigem Ausziehen hergestellt. Die richtige Wandstärke der Erweiterung S kann aus ihrer Nachgiebigkeit gegenüber einer vorsichtig aufgesetzten

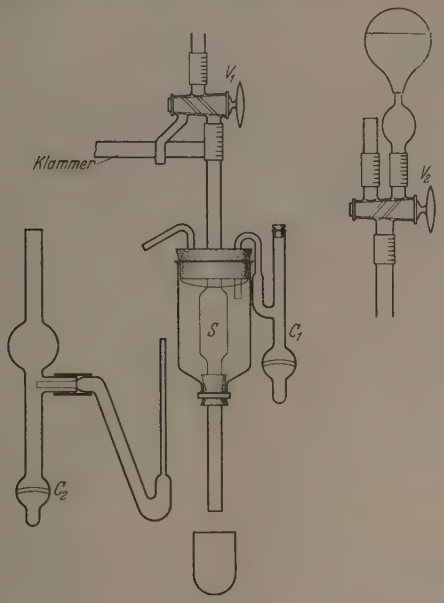


Abb. 13.

feinen Spitze beurteilt werden. (Die Frage der Wandstärke ist deshalb von Bedeutung, weil zu dicke Membranen Fehlerquellen und Unrichtigkeiten zur Folge haben können.) Der Elektrodenkörper S ist durch Gummistopfen oder Verkittung (zweckmäßiger als durch Verschmelzen!) in ein Mantelrohr eingesetzt, das mit 0,1 n-Salzsäurelösung gefüllt ist, welche ihrerseits mit einer 0,1 n-Salzsäure-Kalomelelektrode nach W. S. Hughes[1]) in Verbindung steht, während die zu messende Flüssigkeit innerhalb des Elektrodenrohres gegen eine gesättigte Kaliumchlorid-Kalomelelektrode geschaltet ist. Die Spitze dieser letzteren läßt sich, wie aus der Abbildung ersichtlich, mehr oder weniger weit in die Glaselektrode ein-

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1928, S. 491; vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **95**, 51 (1933).

führen. Das Füllen des Elektrodenrohres kann durch Eingießen oder durch Einsaugen mittels eines Gummiballs erfolgen, in beiden Fällen zweckmäßig unter Einschaltung eines Dreiwegehahns (V_1 und V_2 der Abbildung oder ähnlich; die zweite Bohrung des Hahnes V_2 könnte beispielsweise der Spülflüssigkeit oder Vergleichspufferlösung vorbehalten bleiben).

Im Zusammenhang mit der soeben beschriebenen Elektrodenform geben Ellis und Kiehl eine Reihe von meßtechnischen Vorschriften bekannt, die für die Messung schlecht gepufferter Flüssigkeiten auch allgemein von Interesse sind: Es können Lösungen von geringer, aber immerhin vorhandener Pufferkapazität mit der Glaselektrode ohne besondere Vorsichtsmaßregeln in jeder Technik gemessen werden. Bei sehr schlecht gepufferten oder gänzlich ungepufferten Lösungen kann jedoch schon die Alkaliabgabe des Glases stören. Es ist in solchen Fällen zu empfehlen, möglichst schnell zu messen und eine etwa folgende Potentialdrift zu vernachlässigen. Durch Wiederholungen und Kontrollmessungen überzeugt man sich, daß die Elektrode zur Zeit der Ablesung einen reproduzierbaren Potentialwert ergibt. Bei ganz reinen Flüssigkeiten ist eine weitere Fehlerquelle durch Spannungsanomalien infolge örtlich auftretender Ladungen gegeben. Diese letztere Schwierigkeit läßt sich vermeiden, wenn die Messungen in strömender Flüssigkeit vorgenommen werden, wie es gerade die von Ellis und Kiehl beschriebene Elektrodenform ermöglicht. Es ist dabei jedoch zu beachten, daß die Spitze der Kalomelelektrode symmetrisch im Mittelpunkt des Elektrodencylinders S angebracht sein muß. Unsymmetrische Befestigung würde störende „Strömungspotentiale" zur Folge haben können. — Unter Beachtung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln lassen sich mit dem beschriebenen Gerät ohne weiteres noch p_H-Bestimmungen von 10^{-6} n-Lösungen ausführen (Meßwerte von Ellis und Kiehl schließen sich selbst in diesem niedrigen Konzentrationsgebiet zu glatten Kurven zusammen).

Unter Verwendung dieser Elektrode gelingt es den Verfassern sogar, den Reinigungsvorgang beim Destillieren von Wasser zu verfolgen[1]). Der p_H-Wert des reinsten, in Silbergefäßen aufgefangenen Destillats wurde bei $27{,}5^0$ zu $7{,}01 \pm 0{,}01$ gefunden. (Über einige Beobachtungen bezüglich des Destillationsverlaufs selbst sei auf die Originalarbeit verwiesen.)

Während Ellis und Kiehl bei schwach gepufferten und somit alkaliempfindlichen Lösungen den höheren Widerstand eines härteren Elektrodenglases in Kauf nehmen, sucht K. Schwabe[2]) der Alkaliabgabe an die Lösung auf anderem Wege zu begegnen. Die Versuche Schwabes sind zugleich darauf abgestellt, die elektrostatischen Potentialmessungen mit der hierzu notwendigen sorgfältigen Isolierung und Abschirmung zu vermeiden und statt dessen mit einem der gewöhnlichen, entsprechend hochempfindlichen Galvanometer und mit der üblichen Poggendorffschen Kompensationsschaltung auszukommen.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2145 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 147 (1936).

Da aber die mindesterforderliche Ablesegenauigkeit von 1 mVolt Potentialunterschied nach dem Ohmschen Gesetz nur dann erreicht werden kann, wenn beispielweise bei einer Galvanometer-Empfindlichkeit von 10^{-9} Ampère der Widerstand der Elektrode nicht mehr als $10^6\ \Omega$ beträgt, der spezifische Widerstand gewöhnlicher Gläser jedoch in der Größenordnung $10^{11}\ \Omega$ liegt, so wären entweder — bei normaler Elektrodenfläche — extrem dünne Folien (10^{-5} *cm* Dicke bei 1 *qcm* Elektrodenfläche!) oder aber eine sehr große wirksame Oberfläche erforderlich. Beide Möglichkeiten bedingen einen derart empfindlichen und zerbrechlichen Elektrodenkörper, daß die praktische Handhabung ungemein erschwert ist. Schwabe greift infolgedessen im Gegensatz zu Ellis und Kiehl auf ein niedrigohmiges Spezialglas (der Firma Schott & Gen.) zurück, aus dem sich Elektrodenkugeln von 10^6, teilweise sogar von nur $3—7 \cdot 10^5\ \Omega$ herstellen lassen. Er beseitigt den durch Alkaliabgabe hervorgerufenen Potentialgang durch dauerndes Berieseln der Elektrode mit neuer Lösung. Diesem Zweck dient die in Abb. 14 schematisch wiedergegebene Anordnung, die kaum einer ausführlichen Erläuterung bedarf: Die zu messende Lösung tropft aus dem Hohlstopfen H durch die Tropfvorrichtung T auf die Kugelelektrode K, überrieselt diese und tropft bei dem schwenkbaren Überlauf U, durch dessen Einstellung die Eintauchtiefe der Kugel verändert werden kann, wieder ab. Als Potentialableitung dienen zwei gesättigte Kalomelelektroden, als Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer. Bei ruhender Lösung tritt, wie zu erwarten, ein erheblicher Potentialgang auf, bei strömender Flüssigkeit ist das Potential praktisch konstant. Die Tropfgeschwindigkeit ist mit etwa 100 *ccm* je Stunde zu bemessen; sie darf jedoch zwischen 20 und 500 *ccm* schwanken, ohne daß eine Änderung der Potentialwerte eintritt. — Von Interesse ist die Beobachtung, daß intensives Waschen einer Glaselektrode mit konz. Chromschwefelsäure oder Auskochen mit Salzsäure die Elektrodenfunktion vernichtet. So behandelte Elektroden zeigen keine Abhängigkeit mehr zwischen Potential und p_H-Wert. Auch Abätzen dickwandiger Kugeln mit Flußsäure auf geringere Wandstärke führt zu Membranen mit unbrauchbaren Elektrodeneigenschaften.

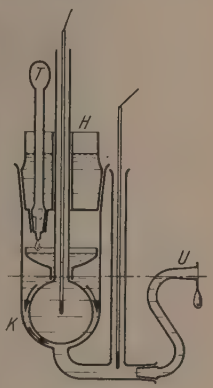


Abb. 14.

In einer weiteren Mitteilung macht der gleiche Verfasser[1]) auf die Brauchbarkeit gerade der Glaselektrode für die selbsttätige p_H-Kontrolle und -Regulierung aufmerksam. Ihre Eigenart, als Membranelektrode bereits für sich allein, d. h. ohne Bezugselektrode, ein potentiallieferndes Element darzustellen, und die Möglichkeit, ihre EMK willkürlich durch die Wahl der Vergleichsflüssigkeit bekannter Wasser-

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **43**, 152 (1937).

stoff-Ionen-Konzentration festlegen zu können, gestattet auf einfachste Weise p_H-Änderungen und Abweichungen gegenüber bestimmten Vergleichswerten anzuzeigen. Grundsätzlich genügt es hierzu, den Elektrodenkörper mit der als Vergleich dienenden Lösung zu füllen. Solange die zu kontrollierende Flüssigkeit, in die die Elektrode wie üblich eingetaucht wird, den gleichen p_H-Wert wie die Vergleichsflüssigkeit besitzt, wird die EMK der Glaszelle Null oder nahezu Null sein. Treten deutliche Potentialdifferenzen auf, so bedeutet dies Abweichung vom geforderten p_H-Wert. Diese Abweichungen können z. B. durch einfache Anzeige (etwa auf der transparenten Skala eines Spiegelgalvanometers) zur Kenntnis eines Beobachters gebracht werden. Der wandernde Lichtstrahl des Galvanometerspiegels kann auch unter Zwischenschaltung von Photoelementen eine Relaiseinrichtung betätigen, die ihrerseits Zuflußventile für Lauge oder Säure solange öffnet, bis das Elektrodenpotential verschwindet und damit auch die Lichtmarke in die Null-Lage zurückkehrt, womit die Photozellen ausgeschaltet sind. Es kann endlich auch das Elektrodenpotential selbst durch Relaisstufen so weit verstärkt werden, daß es Zuflußventile für Säure und Laugen zu betätigen in der Lage ist. Diese letztere Möglichkeit besitzt gewisse Vorteile. Mit dem Wegfallen des an sich schon erschütterungsempfindlichen Spiegelgalvanometers wird gleichzeitig die Gefahr vermieden, daß bei größeren p_H-Schwankungen das Galvanometer überhaupt nicht mehr zur Ruhe kommt und die beiden Ventile dauernd öffnet und schließt. — p_H-Kontrollmessungen, die Temperaturkonstanz erfordern, werden zweckmäßig in Thermostaten bei etwas erhöhter Temperatur ausgeführt (da der Widerstand der Glaselektrode mit steigender Temperatur beträchtlich abnimmt). Da die Temperatur aber auch wieder nicht zu hoch ansteigen darf, empfiehlt der Verfasser für diese Zwecke ein Ätherdampfbad, in das die im vorhergehenden Bericht beschriebene Rieselelektrode eingebaut ist. (Abbildung und einige weitere Einzelheiten finden sich in der Originalarbeit.)

Daß, unbeschadet der allgemeinen Zuverlässigkeit der Glaselektrode, bei Messungen oberhalb 30° unter bestimmten Bedingungen auch merklich fehlerhafte Ergebnisse erhalten werden können, wird von W. C. Gardiner und H. L. Sanders[1]) dargetan. Während sich frühere Untersuchungen anderer Autoren im wesentlichen auf den „Alkalifehler", d. h. die Abweichungen der Potentialwerte in stärker alkalischem Medium beschränken[2]), stellen Gardiner und Sanders unter bestimmten Bedingungen auch in schwach alkalischen, neutralen, ja in sauren Lösungen Abweichungen gegenüber den mit der Wasserstoffelektrode erhaltenen Werten fest. Diese Abweichungen sind für die einzelnen Elektrodentypen reproduzierbar. Sie sind abhängig vom p_H-Wert, der Natrium-Ionen-Konzentration und der Meßtemperatur, und zwar in dem Sinne, daß sie mit zunehmender Natriumkonzentration und steigender Temperatur ebenfalls zunehmen und zugleich schon bei immer kleinerem

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 274 (1937). — [2]) D. Burton und J. Bateson, vergl. diese Ztschrft. **108**, 277 (1937).

p_H-Wert störend in Erscheinung treten (Abb. 15 und 16). An Elektrodentypen werden von Gardiner und Sanders eine Leeds- und Northrup-Elektrode aus Corning-Glas Nr. 015, sowie eine Coleman-Elektrode herangezogen, die nicht genau die gleichen, aber doch ähnliche Fehlerkurven ergibt wie die erstere. Die Messungen sind ausgeführt in einer 0,1 n-Lösung des Universal-Puffers nach E. B. R. Prideaux und A. Th. Ward[1]), die durch stufenweise Zugabe von Natronlauge auf den gewünschten p_H-Wert und durch Zusätze an Natriumchlorid auf die verschiedenen Natriumkonzentrationen gebracht wurde. — Den Abschluß der Arbeit bildet ein kurzer Überblick über die Theorien des Glaselektrodenfehlers, der allerdings erkennen läßt, daß eine einheitliche Deutung aller Befunde bis jetzt nicht möglich ist. (Die Mitteilungen von Gardiner und Sanders verdienen besondere Beachtung in den Fällen,

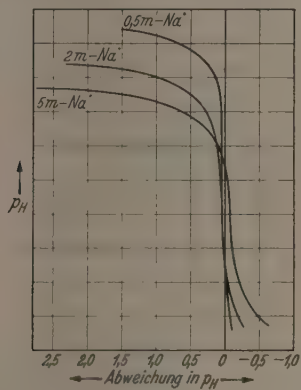


Abb. 15.

Abweichungen einer Leeds- und Northrup-Elektrode bei 50° und verschiedenen NaCl-Konzentrationen.

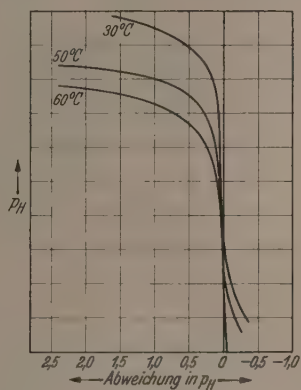


Abb. 16.

Abweichungen einer Leeds- und Northrup-Elektrode in 2 m-NaCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

wo die Glaselektrode zur Messung salzreicher Lösungen und bei erhöhter Temperatur herangezogen zu werden pflegt. R. Kl.).

Eingehende Untersuchungen über die Natur des Glaselektrodenpotentials stellt H. Yoshimura[2]) an. Wenn beim Arbeiten mit Glaselektroden oft beobachtet wird, daß der Abfall der „Potential-p_H-Linie" kleiner ist als dem theoretischen Wert entspricht, so rührt dies nach den Versuchen des Verfassers davon her, daß jeder einzelne Teil der Glasmembran sein eigenes Potential, d. h. seine eigene Potential-p_H-Linie besitzt; das beobachtete Potential stellt einen Mittelwert der Potentiale aller Membranteile dar.

---

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) **125**, 426 (1924); vergl. diese Ztschrft. **98**, 43 (1934). — [2]) Journ. of Biochemistry **23**, 91 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2947 (1936).

Daß die Vergiftung einer Platin-Wasserstoffelektrode durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung mit steigender Konzentration (0,00025—0,0044 n) an Schwefelwasserstoff zu-, mit steigender Konzentration (0,001—0,1 n) an Salzsäure abnimmt, haben Untersuchungen von Hanna Jablczynska-Jedrzewska[1]), z. T. gemeinsam mit J. Domański[2]), ergeben. Die Geschwindigkeit der Vergiftung ist um so geringer, je stärker die Elektrode platiniert wurde; der Vorgang verläuft in Gegenwart von Salzsäure, Schwefelsäure, Bromwasserstoff- und Phosphorsäure gleichartig unter plötzlicher Erhöhung des Potentials. (Auf einen theoretischen Erklärungsversuch für diese Erscheinung braucht in diesem Zusammenhang nicht eingegangen zu werden.) Gewöhnliches Polarisieren genügt nicht, die Vergiftung der Elektrode rückgängig zu machen. Es ist vielmehr erforderlich, zunächst einmal anodisch zu polarisieren und erst dann in üblicher Weise kathodisch mit Wasserstoff zu beladen.

Eine Form der Wasserstoffelektrode für allerkleinste Flüssigkeitsmengen (bis herab zu 0,1 *ccm*!) dient W. A. Dorfman[3])

Abb. 17.

zur p_H-Messung in winzigen Protoplasmatröpfchen; sie ist ebenso gut für anderes Untersuchungsmaterial verwendbar. Die mit Rücksicht auf die extrem kleinen Lösungsmengen als hoch zu bezeichnende Genauigkeit von etwa $\pm 0{,}1$ p_H bei gleichzeitig einfacher Herstellung und Handhabung rechtfertigt, über den von Dorfman ins Auge gefaßten Verwendungszweck hinaus, eine kurze Beschreibung dieser Mikroelektrode (Abb. 17): Ein Glasrohr A von etwa 12 *cm* Länge und 0,8 *cm* ∅, das nach Art eines Kühlermantels zwei Ansatzstutzen K und L trägt, ist am einen Ende mit einem Ebonitstab B verbunden, der eine feine Bohrung zur Einführung des Kupferdrahts E besitzt. Die Verbindung zwischen Glasrohr und Ebonitstab kann z. B. dadurch erfolgen, daß der letztere auf der einen Seite becherförmig ausgehöhlt ist und in dieser Höhlung das Glasrohr aufnimmt, wobei die Dichtung zwischen A und B, und ebenso an der Bohrung des Ebonitstabs, durch geschmolzenes Paraffin erzielt werden kann. In das andere Ende des Rohres A ist, wie aus der Abbildung ersichtlich, ein gebogenes und zur feinsten Spitze D ausgezogenes Capillarrohr C eingeschoben, wobei die Abdichtung zwischen A und C gleichfalls durch Paraffin erfolgt. Die Spitze D enthält ein Tröpfchen Untersuchungs-

[1]) Roczniki Chem. **16**, 307 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2682 (1936). — [2]) Roczniki Chem. **16**, 574 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4745 (1937). — [3]) Protoplasma **25**, 465 (1936).

flüssigkeit. Ein haarfeiner Platindraht G mit platinierter Spitze dient als Meßelektrode. Er ist mit dem Kupferdraht E in der Weise verbunden, daß beide — der Platindraht durch Einschmelzen, der Kupferdraht unter Verkitten — in eine Capillare F eingeführt sind, in der durch ein Quecksilbertröpfchen Kontakt hergestellt wird. Vor der Bestimmung wird die Spitze des Platindrahtes etwas über das zu messende Tröpfchen emporgezogen und mit dem in der Richtung K-L-M geleiteten Wasserstoffstrom gesättigt. Zur Messung wird bei unverändertem Gasstrom die Elektrodenspitze wieder in das Analysentröpfchen eingetaucht. Die stromleitende Verbindung zur Kalomel-Bezugselektrode H wird durch einen Kaliumchlorid-Agar-Block I (2—3 % Agar + 0,1 n-KCl-Lösung) hergestellt, in den die Spitzen beider Elektroden eingedrückt sind. Die schräge Einstichfläche für den Kalomelelektrodenheber verhindert das Einsaugen zufällig austretender Kaliumchloridlösung in die Wasserstoffelektrode. Nullinstrument ist ein Spiegelgalvanometer von etwa 10^{-9} A Empfindlichkeit.

Palladiumelektroden besitzen nach P. Nylén[1]) gegenüber den H_2-Gaselektroden gewisse Vorteile. Bei guter Reproduzierbarkeit und genauer Übereinstimmung mit gewöhnlichen Wasserstoffelektroden soll ihre Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel, mindestens zu Beginn, geringer, ihr Widerstand gegen kathodische und anodische Polarisation größer und ihr Salzfehler zu vernachlässigen sein. Sie erscheinen brauchbar auch für Messungen biologischer Flüssigkeiten wie Urin, Blut, Serum, Plasma, ungeeignet dagegen für ungepufferte Lösungen. H_2S, SO_3'', CN' und AsIII wirken vergiftend. Ihre Herstellung erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß 2 unmittelbar nacheinander palladinierte Elektroden gleichzeitig in etwa n-Ameisensäurelösung eingeführt werden. Es tritt nach wenigen Sekunden lebhafte Gasentwicklung ein. Nach 2 min werden die Elektroden herausgenommen, mit Wasser abgespült und in Reagensgläser mit destilliertem Wasser eingesetzt. Sie sind nach 3 min fertig zum Gebrauch.

Eine Mikrochinhydronelektrode, die zu einer p_H-Bestimmung nur wenige Tropfen Flüssigkeit erfordert, wird von Barbara Stone[2]) beschrieben. Der beiderseits offene Schenkel eines T-Stückes aus Glasrohr ist an einem Ende auf einen Durchmesser von 1—2 *mm* ausgezogen. Vom anderen Ende her wird die wie üblich in Glasrohr eingeschmolzene Platindrahtelektrode eingeschoben, und zwar so weit, daß der Platindraht kurz über der Verengung des T-Schenkels endet. Zur Befestigung dient ein Stück übergeschobenen Gummischlauchs. In dem horizontalen Schenkel des T-Rohres wird, gleichfalls mit Hilfe eines Schlauchstückchens, ein eng hineinpassender Glasstab luftdicht und verschiebbar befestigt. Zum Gebrauch der Elektrode wird das ausgezogene Ende in die mit Chinhydron versetzte Probe eingetaucht, die sich nun durch Herausziehen des seitlichen Glasstabes bequem in den Raum um den Platindraht einsaugen läßt. Die so gefüllte Elektrode wird in ein mit Kaliumchloridlösung

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift **48**, 76 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1389 (1936). — [2]) Chemist-Analyst **25**, 45 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3153 (1936).

beschicktes Schälchen eingesetzt, das durch einen Kaliumchloridheber in üblicher Weise mit einer Kalomelelektrode in Verbindung steht.

Den Salzfehler der Chinhydronelektrode und ihr Normalpotential machen F. Hovorka und W. C. Dearing[1]) zum Gegenstand eingehender Untersuchungen. Mit Hilfe einer Wasserstoff-Chinhydronkette, die speziell für diese Messungen verfeinert ist, gelingt es den Verfassern, eine Genauigkeit von etwa 0,03 mVolt zu erreichen und damit auch eine einwandfreie Bestimmung des Einflusses verschiedener Salze auf das Elektrodenpotential durchzuführen. Schon E. Biilmann[2]) hatte einen Salzfehler der Chinhydronelektrode beobachtet; dieser ist nach S. P. L. Sørensen, Margarethe Sørensen und K. Linderstrøm-Lang[3]) auf eine Änderung des Aktivitätsquotienten von Hydrochinon und Chinon zurückzuführen. Hovorka und Dearing gelangen nunmehr auf Grund ihrer Messungen zu der genaueren Feststellung, daß der Salzfehler nahezu proportional der Salzkonzentration ist. Daß sein Betrag für verschiedene Salze verschieden ist, erscheint nicht ungewöhnlich. Bemerkenswert ist jedoch, daß von den untersuchten Verbindungen eine Gruppe (HCl, $BaCl_2$, NaCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, KCl, $MgCl_2$, LiCl, sowie H_2SO_4) einen ebenso ausgeprägten positiven wie eine zweite Gruppe ($MgSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, Li_2SO_4) einen ausgeprägten negativen Salzfehler aufweist. Sämtliche Messungen wurden bei 25° und bei den Konzentrationen 0,05, 0,5, 1 und 2 n durchgeführt; als Elektrolyt diente in allen Fällen 0,01 n-Salzsäure. Es zeigte sich, daß der Salzfehler der vorstehend genannten „positiven" Gruppe für n-Salzkonzentration mit etwa 2 mVolt, der Salzfehler der „negativen" Gruppe für die gleiche Konzentration mit etwa 1 mVolt anzusetzen ist. (Ausführliche Belegzahlen und graphische Auftragungen für die einzelnen Salze im Original.) Interessant erscheint einerseits das Verhalten der Schwefelsäure, die sich nicht den Sulfaten anschließt, sondern die sich nahezu vollkommen mit den Chloriden deckt, andererseits die Kurve der freien Salzsäure, weil sie oberhalb der Kurvenschar der Chloride verläuft, d. h. einem höheren Fehler als dem der Chloride entspricht (3,5 mVolt für n-Lösung). Hovorka und Dearing finden weiterhin, daß in vielen, aber nicht in allen Fällen eine ausgesprochene Additivität der Salzfehler besteht (z. B. in Mischungen von HCl + Chloriden). In Mischungen von HCl + Sulfaten werden dagegen Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten beobachtet. — Durch Extrapolation sämtlicher Salzfehlerkurven, die sich außerordentlich genau in einem Punkt treffen, wird das Normalpotential E_0 der Chinhydronelektrode zu 699,38 $\pm$ 0,03 mVolt bestimmt (bei 25°). Das Potential der Standard-Chinhydronelektrode (0,01 n-Salzsäure + 0,09 n-KCl-Lösung) wird, gleichfalls bei 25° und gegen die Wasserstoffelektrode gemessen, zu 699,15 $\pm$ 0,03 mVolt gefunden.

Über eine Antimonelektrode, bei der durch rotierende Bürsten[4])

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. **57**, 446 (1935). — [2]) Ann. Chim. **15**, 109 (1921); vergl. auch diese Ztschrft. **71**, 4 (1927). — [3]) Ann. Chim. **16**, 283 (1921); vergl. diese Ztschrft. **83**, 51 (1931). — [4]) Hiermit gleichbedeutend: rotierende Elektrode in einem ruhenden Bürstensystem.

die auf der Oberfläche entstehenden Oxydationsprodukte während der Messung dauernd entfernt werden, ist bereits früher an dieser Stelle berichtet worden[1]). Die Erfinder W. Kordatzki und P. Wulff[2]) führen in einem neueren Patent aus, daß bei Verwendung dieser rotierenden Bürstenelektrode die sonst bei Antimonelektroden zu erwartende Polarisation nicht auftritt, so daß eine direkte Potentialmessung mit Hilfe eines stromverbrauchenden Millivoltmeters möglich ist. — Die Polarisationseffekte lassen sich übrigens schon dadurch weitgehend unterdrücken, daß in Serie mit der zu messenden Spannung und dem Millivoltmeter eine bekannte EMK von etwa gleichem Betrag wie die der Meßkette der letzteren entgegengeschaltet wird. Die Stärke des polarisierenden Stromes hängt von dem im Stromkreis wirksamen Gesamtpotential ab; sie vermindert sich in dem gleichen Verhältnis wie die Differenz aus Meß- und Gegenspannung gegenüber dem nicht kompensierten Meßpotential allein. Durch geeignete Wahl der Gegenspannung können mithin auch die Polarisationseffekte auf einen Bruchteil ihres sonstigen Wertes herabgedrückt werden.

Als Halter für die Antimonelektrode verwenden G. Florence und A. Drilhon[3]) einen um eine Horizontalachse drehbaren Balken, der am einen Ende die Elektrode trägt; durch Druck auf das andere Ende des Hebels kann die Elektrode bequem in die zu messende Flüssigkeit getaucht, bezw. aus ihr herausgezogen werden.

P. Szigeti[4]) macht kurz darauf aufmerksam, daß bei p_H-Messungen mittels der Antimon- oder einer ähnlichen Elektrode in stärker alkalischem Medium eine verwickeltere Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist als in sauren Lösungen. Neben dem Temperatureinfluß gemäß der Nernstgleichung soll hier auch die Natur der Lösung von Bedeutung sein, so daß sich beispielsweise die bei der einen Temperatur gemessenen Potentialwerte nicht ohne weiteres auf andere Temperaturen umrechnen lassen. Szigeti hält es deshalb für erwünscht, in den einzelnen Industriezweigen, für die Bodenmessung und dergl. jeweils zweckmäßige Temperaturen als einheitlich gültig festzulegen. Zum mindesten sollte zur besseren Beurteilung jeder alkalische p_H-Wert mit Temperaturangabe versehen werden.

Die Eignung des Tellurs für Elektrodenzwecke untersuchen O. Tomiček und F. Poupě[5]). Die Verfasser empfehlen Stäbe von 7—9 *mm* ∅ zu verwenden, die in Glasröhren eingekittet und vor Gebrauch mit Schmirgelpapier gereinigt und poliert werden. Durch die Lösung soll ein langsamer, von Kohlendioxyd befreiter Luftstrom geleitet werden. ε_h bei 20^0 : 603 mVolt.

Daß übrigens auch Blei als Elektrodenmaterial in Frage kommt, wenn es unter gewissen Vorsichtsmaßregeln oberflächlich mit Bleioxyd

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 273 (1937); D.R.P. 606798. — [2]) D.R.P. 626151; Zusatz zu D.R.P. 606798. — [3]) Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés **13**, 113 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2221 (1937). — [4]) Nature **137**, 276 (1936). — [5]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **8**, 520 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3926 (1937).

überzogen ist, teilen O. Redlich und W. Stricks[1]) in der schon weiter oben angeführten Notiz mit. Eine solche Bleielektrode soll im Bereich p_H 5—11 gut ansprechen. R. Klockmann.

p_H-Messung. Eine noch ungenutzte *Anwendungsmöglichkeit* von p_H-Messungen sieht M. Déribéré[2]) auf geologischem Gebiet. Allen natürlichen Gewässern, Meeren, Flüssen, Teichen, die als Entstehungsstätten sedimentärer Gesteine anzusehen sind, kommen bestimmte p_H-Werte zu, die heute ebenso wie in früheren Zeiträumen der Erdgeschichte nach örtlichen, zeitlichen und biologischen Bedingungen in weiten Grenzen schwanken. Bei dem bekanntermaßen engen Zusammenhang zwischen p_H-Wert und Fällungs- bezw. Stabilisierungsoptimum mineralischer Suspensionen muß ein starker Einfluß des bei der Bildung jeweils vorliegenden p_H-Wertes auf die Art der Gesteinsablagerung anzunehmen sein. Zur Veranschaulichung ist folgendes Beispiel angeführt: Ton wird bei saurem p_H-Wert, daneben auch bei der in der Natur sehr seltenen alkalischen Reaktion $p_H > 12$, ausgeschieden, während neutrales oder schwach alkalisches Milieu stabilisierend wirkt. Umgekehrt zeigt Kieselsäure ein Maximum der Abscheidung in neutralen und alkalischen Lösungen. Ein Tonlager mit aufliegender Kieselschicht wird also auf ein saures, eine Kieselschicht als Basis mit Tondecke auf ein alkalisches und eine Mischung von Ton und Kieselsäure auf ein stark alkalisches Milieu bei der Bildung hindeuten. In geeigneten Fällen werden sich aus der Kenntnis solcher Entstehungsbedingungen praktisch wichtige Folgerungen ziehen lassen. Ist es beispielsweise bekannt, daß Manganoxydsuspensionen ihre größte Beständigkeit bei neutraler Reaktion besitzen, in saurem und alkalischem Medium dagegen gefällt werden, so wird man auf der Suche nach Manganvorkommen bei der Ablagerungsfolge Ton-Quarz (die nach dem oben Gesagten eine Entstehung aus saurem Medium beweist) das Mangan im Ton, bei der Schichtenfolge Quarz-Ton dagegen im alkalisch abgeschiedenen Quarz zu suchen haben. (Die allgemein gehaltenen Ausführungen Déribérés wollen mehr als Anregung wie als Forschungsbericht gelten. Der gegebene Hinweis soll auch, wie der Verfasser betont, nicht andere geologische Verfahren ersetzen, sondern nur zu ihrer Ergänzung dienen.)

Grundsätzliche Fragen des p_H-Messens werden in den Arbeiten von T. T. Cocking[3]) und von R. Cliquet-Pleyel[4]) angeschnitten. Cocking bringt neben einer Reihe von praktischen Winken besonders auch die Tatsache in Erinnerung, daß die p_H-Zahl allein im allgemeinen keinen Schluß auf die vorhandene Säure- oder Laugenmenge zuläßt. (Die irrige Vorstellung von einer einfach-proportionalen Beziehung zwischen „potentieller" und „aktueller" Acidität wird in der Tat nicht gerade selten angetroffen, so daß sich eine gelegentliche Klarstellung rechtfertigt.) —

[1]) Österr. Chem. Ztg. **40**, 26 (1937); vergl. diese Ztschrft. **111**, 19 (1937). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **18**, 262 (1936). — [3]) Ind. Chemist. chem. Manufacturer **12**, 299 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3153 (1936). — [4]) Documentat. sci. **5**, 65 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 137 (1936).

Die Mitteilung von R. Cliquet-Pleyel unterstreicht u. a. die Bedeutung apparativer Faktoren beim Messen, z. B. den Einfluß des Gefäßmaterials.

Theorie. Untersuchungen von M. Chanoz, G. Florence und P. Perrottet[1]) behandeln das Problem der Diffusionspotentiale und ihrer Berechnung mit Hilfe der Formel von Gouy. Die in erster Linie den Theoretiker interessierende Arbeit sei in diesem Zusammenhang nur erwähnt. Für den praktischen Gebrauch ist an Ergebnissen bemerkenswert, daß die Potentialdifferenz von 1 bis 0,001 n-Salzsäurelösungen gegenüber Kaliumchlorid (untersucht wurden 4 n-, n- und 0,1 n-KCl-Lösungen) Null ist. R. Klockmann.

Über die Darstellung analytischer Resultate bringt H. Dackweiler[2]) folgende Ausführungen: Er rügt, daß man nicht immer, wie er schon vor 15 Jahren gemahnt habe, dem Grundsatz folgt, aus einem Analysenprotokoll jede Ziffer zu verbannen, deren Wert nicht mindestens wahrscheinlich ist; es sind also systematisch alle Ziffern zu streichen, welche rechts von derjenigen stehen, die durch eine Wiederholung der analytischen Operation nicht genau reproduzierbar ist. Der Verfasser bringt als erstes Beispiel die Bestimmung der Dichte einer Flüssigkeit, welche durch eine Zahl von vier Ziffern ausgedrückt wurde. Ergeben unsere Messungen genau die ersten drei Ziffern, so kann die vierte schwanken. Ist die dritte Ziffer nicht genau wiederholbar, dann hat die vierte augenscheinlich keinen Sinn; die Genauigkeit der benutzten Methode wird dann überschritten und die Zahl muß gestrichen werden. Die letzte Ziffer rechts der Zahl, die ein Ergebnis ausdrückt, sollte die wahrscheinliche Ziffer sein. Will man durchaus eine weitere Ziffer erreichen, dann muß man sich einer vollkommeneren Methode bedienen, was aber nicht immer möglich sein wird. Dies sollte allgemeiner Grundsatz sein. Oder: wenn für eine Legierung folgende Zusammensetzung angegeben wird: (A.) Nickel 20,3%, Kupfer 62,6%, Zink 16,8%, so muß jeder Analytiker, welcher die gleiche Analyse ausführt, wenigstens die zwei ersten Ziffern jedes der Ergebnisse wiederfinden. Wenn aus irgend einem Grund die Zinkbestimmung sehr rasch nach einer weniger genauen Methode (wie sie sich rechtfertigen könnte in einer Analyse, die ein Käufer fordert, für den das Nickel und das Kupfer den höheren Metallwertsanteil darstellt) ausgeführt würde, so sollte man das Ergebnis wie folgt ausfertigen: Nickel 20,3%, Kupfer 62,6%, Zink 16% (B). Ein anderer Analytiker könnte dann nach dem gleichen Verfahren 15 oder 17% Zink finden. Eine viel genauere Analyse könnte vollständigere Analysenzahlen liefern, etwa: Nickel 20,31%, Kupfer 62,64%, Zink 16,80%, Kobalt 0,05%, Eisen 0,09% (C). Bei der Angabe solcher Ergebnisse muß man aber auch gewiß sein, daß sie durch einen Mitarbeiter wiederholbar sind. Die Tatsache des Hinschreibens nicht wiederholbarer Zahlen ist um so bedauernswerter, als die Arbeit, welche zur Erlangung einer weiteren Ziffer nötig ist, im allgemeinen sehr bedeutend ist. Man kann behaupten, daß jede zugefügte neue Dezimale

[1]) Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés **12**, 238 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1498 (1936). — [2]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 87 (1935).

eine 10mal größere Arbeit erfordert, als die, die zur Erlangung der vorhergehenden erforderlich war. Diese Regel hat absolute Geltung, und jedes Resultat, welches nicht mit ihr übereinstimmt, ist als falsch zu bezeichnen. Der Verfasser will weiterhin eine neue Ausdrucksweise für die wahrscheinliche Zahl der Analysenergebnisse einführen. Diese Ziffer wird allein rechts vom Komma gestellt, die gesicherten und genau wiederholbaren Ziffern bleiben links. Jede Zahl wird durch eine negative Größe von 10 ausgedrückt, deren Exponent so viel größer im absoluten Wert ist, als die Genauigkeit der benutzten Methode selbst bedeutender ist. Ein Resultat in Tausendsteln (10^{-3}) ausgedrückt, wird also 10mal so genau sein als ein solches in Hundertsteln (10^{-2}). Nimmt man also die oben angegebenen Resultate, so würden sie lauten für Analyse (A): Ni $20{,}3.10^{-2}$, Cu $= 62{,}6.10^{-2}$, Zn $= 16{,}8.10^{-2}$. Das bedeutet, daß die Legierung 20,3 Hundertstel Nickel, 62,6 Hundertstel Kupfer und 16,8 Hundertstel Zink enthält. Die Angaben im Fall (B) lauten Ni $= 20{,}3.10^{-2}$, Cu $62{,}6.10^{-2}$, Zn $1{,}6.10^{-1}$, d. h. daß die Legierung 20,3 Hundertstel Nickel, 62,6 Hundertstel Kupfer und 1,6 Zehntel Zink enthält. Fall (C) wird wie folgt angegeben: Ni $= 203{,}1.10^{-3}$, Cu $626{,}4.10^{-3}$, Zn $= 168{,}0.10^{-3}$, Co $= 0{,}5.10^{-3}$, Fe $= 0{,}9.10^{-3}$, d. h. daß die Legierung 203,1 Tausendstel Nickel, 626,4 Tausendstel Kupfer, 168,0 Tausendstel Zink, 0,5 Tausendstel Kobalt und 0,9 Tausendstel Eisen enthält. K. Fresenius.

Ein Labyrinthcalorimeter zur Messung der Erstarrungswärme von Zement beschreibt W. Świetoslawski[1]). Der Grundgedanke dieser neuen Calorimeterform besteht darin, daß man das Wasser durch eine Reihe von Cylindern strömen läßt, von denen einer derart in dem anderen steckt, daß eine Flüssigkeit, z. B. Wasser, nacheinander von unten nach oben und wieder von oben nach unten strömt. Die Wege des Labyrinths von der Dicke von 1—3 *mm* sind durch lufterfüllte Räume von je 10 *mm* Weite getrennt. Das Wasser tritt durch den Unterteil des Apparats ein und richtet sich gegen den ersten, äußeren Gang; darauf tritt es in den zweiten Gang und fließt von oben nach unten. Nach mehreren Wechseln tritt es von unten in den Mittelteil ein, woselbst es das Gefäß umströmt, in welchem sich der Zement befindet, der dem Abbinden mit Wasser ausgesetzt wird. Nachdem es dort erwärmt worden ist, kommt es in das Rohr, in welchem sich entweder das Quecksilberthermometer oder die Kontakte eines Thermopaares befinden. Um diesen Teil des Apparates gegen Wärmeverlust zu schützen, ist dieses Rohr von einem anderen Labyrinth umgeben, in welchem die Wegeführung des Wassers einen umgekehrten Sinn hat, indem sich der letzte Gang im äußersten Teil des Labyrinthes befindet. Das Calorimeter selbst befindet sich in einem großen, wassergefüllten Thermostaten, dessen Wasser gleichzeitig das Calorimeter speist. Nachdem es letzteres durchströmt hat, wird die Wassermenge sorgfältig gemessen. Benutzt man Thermopaare, so bedient man sich einer auto-

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 466 (1935).

matischen Registriervorrichtung, um eine Kurve zu erhalten (st, T), wobei st das Anwachsen der Temperatur, T die Zeit bedeutet. Die Geschwindigkeit des Wassers wird konstant gehalten. Man berechnet die Wärme nach der Gleichung: $d q = v c . d t$, wobei v die durch das Labyrinth strömende Wassermenge, c die spezifische Wärme des Wassers, d t die Temperaturzunahme bedeutet. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es genügt, die Umsetzungen 35 Stdn. lang zu untersuchen, um den Zement in bezug auf sein thermochemisches Verhalten zu kennzeichnen, obgleich die Reaktion nach mehreren Monaten noch nicht beendet sein wird. — Die Kurven sind durch zwei Grenzglieder gekennzeichnet. Der kleinste Teil erscheint bei 1,75—2,75 von Beginn der Reaktion an und der höchste Teil hängt von der Natur des Zements und der benutzten Wassermenge ab. Vermindert man diese Menge, so verschiebt man die Höchstgrenze nach der kürzeren Zeit hin. Ist st verhältnismäßig klein, so kann man annehmen, daß sich die Reaktion bei gleichbleibender Temperatur vollzieht. Um die vom Zement im Laufe der zwei ersten Stunden ($T = 0$ und $T = 2$) entwickelte Wärme zu untersuchen, bedient man sich eines gewöhnlichen, dieser Messungsart angepaßten Calorimeters.

K. Fresenius.

Eine Methode der fortlaufenden Bestimmung von Sauerstoff in Form von Spuren in Gasen wird von L. Bary[1]) mitgeteilt: Sie beruht auf der colorimetrischen Messung der Bläuung einer zuvor entfärbten Kupferoxydulammoniaklösung und erlaubt die Bestimmung von Sauerstoffgehalten eines Gases von der Größenordnung von 0,0001% mit einem Fehler von nur etwa 5%. M. Mugdan und J. Sixt[2]) haben, allerdings nicht fortlaufend, auf diesem Prinzip beruhende Sauerstoffbestimmungen beschrieben, aber das hier zu beschreibende Verfahren hat den Vorteil der fortlaufenden Bestimmung und der größeren Empfindlichkeit. Der Apparat, von welchem eine schematische Zeichnung und eine Photographie im Original einzusehen sind, setzt sich wie folgt zusammen. In einer hochstehenden Vorratsflasche mit Bodentubus befindet sich die Cuproammoniaklösung, welche nach Mugdan und Sixt aus 10 *g* Kupferchlorür, 30 *g* Chlorammonium, 120 *g* Ammoniak (D 0,93) auf 1 *l* mit Wasser aufgefüllt, besteht und unter einer Schicht Paraffinöl über Kupferdrehspänen aufbewahrt wird. Aus dieser Vorratsflasche tritt die durch vorheriges Erwärmen mit den Kupferspänen entfärbte und wieder abgekühlte Lösung durch ein Glaswollefilter in einen einer Wasserstrahlpumpe nachgebildeten Ansaugeapparat für das zu untersuchende Gas und durch ein Schlangenrohr in das zur colorimetrischen Beobachtung eingerichtete Rohr; parallel zu letzterem steht ein Vergleichsrohr, welches mit einer Kupferlösung gefüllt wird, welche einem bestimmten Oxydationswert entspricht. Beide Rohre sind mittels bekannter Prismenanordnung durch ein Okular nebeneinander vergleichbar. Die Meßrohre haben einen Innendurchmesser von 4–5 *mm* und eine Länge von 113 *mm* zwischen den Endflächenfenstern.

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 561 (1935). — [2]) Angew. Chem. **46**, 90 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 343 (1934).

Bei Benutzung des Apparats ist natürlich darauf zu achten, daß das zu untersuchende Gas keine anderen, die Kupferlösung färbenden Verbindungen enthält. Kohlenoxyd stört nicht.

Endlich wird noch eine Abänderung angegeben, bei der die Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäß zuerst durch das eine von zwei Colorimeterrohren geht, dann nach Berührung mit dem zu untersuchenden Gas das zweite Colorimeter durchläuft. Auf diese Weise wird die Genauigkeit der Methode unabhängig von der Anfangsfärbung der Lösung. Das Vergleichsrohr läßt sich durch Trieb und Zahnstange hinsichtlich der Länge veränderlich einstellen, so daß ein Vergleich möglich wird.

K. Fresenius.

Ein Gefäß zur Probenahme unter Luftabschluß beschreibt J. de Clerck[1]). Der Verfasser macht auf die überaus große Empfindlichkeit der Brauereimaischen gegenüber Luftsauerstoff aufmerksam, die deshalb bei der Probenahme unbedingt vor Luft geschützt werden müssen. Es genügt nicht, das Gefäß, in welches man das Muster einfüllen will, mit Stickstoff zu füllen; man muß auch noch vermeiden, daß im Augenblick der Füllung Luft eingesaugt wird (z. B. die Luft, die in dem Rohr eingeschlossen ist, mit welchem man die zu ziehende Probe mit dem Aufnahmegefäß verbindet). Im Laboratorium läßt sich das leicht vermeiden, indem man einen Stickstoffstrom hindurchleitet; jedoch beim Musterziehen im Fabrikbetrieb ist dieses Vorgehen unmöglich. Der Verfasser hat deshalb ein nur wenig Raum einnehmendes Gefäß konstruieren lassen, welches erlaubt, leicht die Luft des Verbindungsrohres vor dem Musterziehen zu entfernen. Der Apparat besteht aus einem Gefäß mit zwei Hälsen, welche ein Umgehungsrohr in der Weise tragen, daß sie durch zwei Dreiweghähne verbunden sind. Wie die schematischen Abb. 18a, b, c zeigen, wird zum Füllen mit Stickstoff nach Abb. 18a durch den linken Hahn der Stickstoff in das Gefäß eingeleitet. Man kann auch durch den linken Hahn das ganze Gefäß mit gut ausgekochtem sauerstoffreien Wasser füllen und verdrängt dieses dann durch Stickstoff, welchen man durch den rechten Hahn eintreten läßt. Ist das Gefäß mit Stickstoff gefüllt, so schließt man es, indem man beide Hähne in die in Abb. 18b angegebene Stellung bringt. Um Muster zu ziehen, verbindet man die linke Seite (die Seite mit dem tiefgehenden Rohr) des Umführungsrohres mit der zu entnehmenden Flüssigkeit mit Hilfe eines Kautschukschlauches, läßt die Flüssigkeit so lange abfließen, bis alle Luft abgesaugt ist und dreht dann beide Hähne in die in Abb. 18c angegebene Stellung. Die

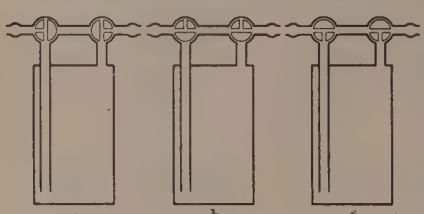


Abb. 18.

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 438 (1935).

Flüssigkeit läuft noch weiter durch das Umführungsrohr, aber ein Teil läuft auch durch das tiefere Rohr in das Gefäß und treibt dabei den Stickstoff durch das kurze Rohr rechts heraus, wodurch jeder Wiedereintritt von Luft verhindert wird. Hat man ein genügendes Muster gesammelt, so dreht man von neuem die beiden Hähne in Stellung b. Will man dann im Laboratorium das Muster umfüllen, z. B. in eine Elektrode, so kann man dies mit Hilfe des Umgehungsrohres und der beiden Hähne auch leicht unter Luftabschluß ausführen.

Der Verfasser beschreibt noch, wie der Apparat zum Ziehen von Gasproben z. B. im brauereitechnischen Betrieb verwendet werden kann, und gibt eine Abänderung des Auffangegefäßes an (Gaspipette, welche z. B. das Wasser vor der Probenahme völlig zu entfernen erlaubt, Abb. 19). K. Fresenius.

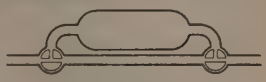


Abb. 19.

Über die freie Energie des Destillats als Maß der Wirksamkeit des Destillationsapparats berichtet O. Miller[1]). Die Arbeit geht aus von der theoretischen Entwicklung der Grundsätze über die Berechnung der Energieverhältnisse bei einer fraktionierten Destillation, wobei die Arbeiten von S. Young[2]) und von E. Sorel[3]) berücksichtigt werden. Im einzelnen wird sodann besprochen der Einfluß der Destillationsgeschwindigkeit und der Konzentration, ferner die Größe der freien Energie der Fraktionen nach einer bestimmten Anzahl von Destillationsfolgen. Ferner wird erörtert die Wirksamkeit einiger Apparatkonstruktionen, der Einfluß der Höhe und des Durchmessers der Apparatur. Schließlich werden zur Errechnung der Wirksamkeit einige Formeln mitgeteilt. Einzelheiten sind im Original einzusehen. K. Fresenius.

Die Anwendung des Raman-Phänomens auf die technische Analyse organischer Substanzen bespricht R. Sips[4]). Er schildert eine Reihe von Apparaten und teilt die damit gemachten Erfahrungen mit. Ferner geht er auf die Vorteile dieses Untersuchungsverfahrens ein und erörtert die Fehlerquellen. K. Fresenius.

Über die Bestimmung des p_H-Wertes in der Betriebspraxis, insbesondere über das Verfahren „Ionoscrib“ berichtet R. Dru[5]). Das Verfahren Ionoscrib besteht darin, Indikatorfarbstoffe in fester Form anzuwenden, sie mit einer chemisch-inaktiven Trägersubstanz, die großes Rückstrahlungsvermögen besitzt, wie Bariumsulfat, zu mischen, sie auf eine Filtrierpapierfläche aufzutragen und mit der zu prüfenden Flüssigkeit in Berührung zu bringen. Die praktische Verwirklichung dieses Grundgedankens geschah in der Weise, daß das feste Reagensprodukt in Form von Prismen oder cylindrischen Stäben gepreßt wurde, so daß man sie nach Art eines Pastellstifts, als „Ionoscrib“ verwenden kann. K. Fresenius.

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 352 (1935). — [2]) Fractional Distillation (1903); vergl. diese Ztschrft. 88, 206 (1932). — [3]) Compt. rend. 108, 1128, 1207, 1317 (1889); 118, 1213 (1894). — [4]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 525 (1935). — [5]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 474 (1935).

Über die halbautomatische Bestimmung von Schlagwetter- oder Kohlenoxydgehalt in der Atmosphäre berichten P. Chovin und L. Gion[1]). Bereits R. Dubrisay und L. Gion[2]) haben ein äußerst empfindliches colorimetrisches Reagens für Kohlendioxyd angegeben. Die Färbung dieses Reagenses, welches sich je nach dem Kohlendioxydgehalt schwächer oder stärker färbt, wird aber von den Verfassern nicht einfach colorimetrisch ausgewertet, wobei subjektive Fehler möglich werden, sondern durch eine photoelektrische Zelle bestimmt. Das zu untersuchende Gas wird ferner durch Überleiten über Natronkalk zunächst von etwaigem Kohlendioxyd befreit, sodann wird das Schlagwetter-Methan-Kohlenoxyd- usw.-Gemisch über glühendem aktiven Kupferoxyd zu Kohlenoxyd verbrannt und dieses in oben ausgeführter Weise photoelektrisch bestimmt. Hat man den Apparat mittels bekannter Kohlendioxyd-Luftmischungen geeicht, so liefert er ohne weiteres das Meßresultat durch die Abweichung des Zeigers des Mikroampèremeters. Die Empfindlichkeit des Apparats kann sehr groß sein; sie hängt ab von dem Verhältnis $\frac{\text{Gasvolumen}}{\text{Volumen des Reagenses}}$ und von der Lichtstärke der Vergleicherlampe. Der Verbrennungsapparat für das zu untersuchende Gas besteht aus einem Pyrexglasrohr, in dessen Mitte sich ein auf ein Quarzglasstäbchen aufgewickelter Platindraht befindet. Der Raum zwischen dieser Heizrolle und der Rohrwandung ist mit aktiviertem Kupferoxyd angefüllt, welches durch den zur Rotglut gebrachten Platindraht geheizt wird. Selbstverständlich sind nach jeder Probenahme und Ablesung Reaktionsgefäß und Rohrsystem auszuspülen. Die Verfasser bemerken noch, daß der Apparat die gleichen Angaben liefere, ganz gleich ob Methan oder ob Kohlenmonoxyd zur Verbrennung gelangt, da doch jedes dieser Gase bei der Verbrennung für je ein Volumen auch ein Volumen Kohlendioxyd liefert; sind beide Gase gemischt, so erfährt man die Summe. Es wird auch die Verwendung des Apparats zur Feststellung anderer Gase oder Dämpfe besprochen z. B. von Benzindampf in Fabrikationsräumen, Garagen, Reservoiren, wobei die Genauigkeit bedeutend steigt, da ein Volumen Benzindampf 6 Volumina Kohlendioxyd liefert.

K. Fresenius.

Eine halbautomatische Bestimmung von Kohlendioxyd in der Atmosphäre und in Verbrennungsgasen beschreiben P. Chovin und L. Gion[3]). Entsprechend dem obigen Referat benutzt der Apparat ein geeignetes colorimetrisches Reagens, welches mit dem zu untersuchenden Gas in Berührung gebracht wird und dessen Färbung mit einem photoelektrischen Apparat, wie ihn die Verfasser schon früher[4]) zur automatischen Bestimmung von Schlagwettern beschrieben haben, gemessen wird. Der eine der Verfasser, L. Gion[5]), hat schon früher dies Reagens

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 40 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **111**, 112 (1937). — [3]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 276 (1935). — [4]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 40 (1935). — [5]) R. Dubrisay und L. Gion, Chim. et Ind. 14. Congr. Bruxelles (1934); siehe voriges Referat.

beschrieben, welches nun mit der zu untersuchenden Luft zerstäubt und dadurch zur Reaktion gebracht wird. Dadurch, daß man durch geeignete Anordnung von Niveaugefäßen dafür sorgt, daß das Verhältnis Luftvolumen : Volumen des Reagenses stets das gleiche bleibt, wird die Färbung des Reagenses für einen bestimmten Kohlendioxydgehalt der zu untersuchenden Luft eine gleichbleibende sein. K. Fresenius.

Gasanalyse. Auf die Vernachlässigung der gasometrischen Bestimmungsmethoden gegenüber der Weiterentwicklung der sonstigen Analysenverfahren hat J. Malý[1]) hingewiesen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß trotz ihrer Genauigkeit, schnellen Ausführbarkeit und Einfachheit bisher ein allgemein verwendbares Volumeter gefehlt hat und erst stets eine Umrechnung auf Normalbedingungen durchgeführt werden mußte. Hierfür wird ein neues Gerät beschrieben, das mit einem Druckthermometer ausgerüstet ist, welches eine unmittelbare Ablesung des Umrechnungsfaktors gestattet. Schließlich werden verschiedene Anwendungsbeispiele für gasometrische Analysenmethoden, wie von Ammoniak mit Natriumhypobromit, von freien Säuren, von Wasserstoffsuperoxyd, von Zinkstaub u. a. m. mit dem neuen Gerät angeführt.

Für die Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes der Luft haben Y. Kauko und T. Yli-Uotila[2]) eine Methode empfohlen, die darauf beruht, daß nach dem Durchleiten der zu untersuchenden Luft durch eine Natriumbicarbonatlösung aus deren p_H-Wert der Kohlendioxydgehalt dieser Luft berechnet werden kann. Zur Anwendung gelangen 50 *ccm* einer 2.10^{-4} Mol/*l* Natriumbicarbonat, 0,0998 Mol/*l* Kaliumchlorid und 0,5 *ccm* einer 0,25%igen Bromthymolblaulösung enthaltenden Lösung, durch welche die Untersuchungsluft hindurchgesaugt wird. Der erhaltene Farbton wird mit dem von Standardlösungen, die durch Vermischen von 0,1 m-Monokaliumphosphat- und 0,05 m-Boraxlösungen unter Zugabe des gleichen Indikators erhalten worden sind, verglichen. Der Kohlendioxydgehalt der Luft wird berechnet nach der Formel $-\log p = p_H - 3{,}871 - 0{,}0057\,t$; darin bedeuten t die Temperatur der Lösung und p den Kohlendioxydteildruck in Atmosphären. Diese Methode ist auch dazu geeignet, den Gehalt der Luft an Dämpfen organischer Stoffe festzustellen. Zu diesem Zweck werden diese mit dem Luftsauerstoff verbrannt; dann wird das Abgas untersucht.

Auf das gleiche Prinzip gründet sich die Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Carbonatlösungen von Y. Kauko, V. Mantere und T. Yli-Uotila[3]). Man läßt die Carbonatlösung mit abgemessener Geschwindigkeit durch einen Waschturm hindurchfließen, gibt gleichzeitig verdünnte Schwefelsäure zu, saugt durch den Turm im Gegenstrom dazu von Kohlendioxyd gereinigte Luft und bestimmt

[1]) Chem. Obzor **10**, 223 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 657 (1936). — [2]) Suomen Kemistilehti **9**, 3 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 341 (1936). — [3]) Suomen Kemistilehti **9**, 65 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2759 (1936).

schließlich in dieser den Gehalt an Kohlendioxyd nach dem im vorangehenden Referat beschriebenen Verfahren.

Im Anschluß an die Arbeiten von Y. Kauko[1]) hat B. Laska[2]) für die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft mit Hilfe eines Photocolorimeters folgende Methode ausgearbeitet: Die Luftprobe wird zunächst mit Wasser gewaschen und daraufhin durch eine Lösung durchgeleitet, die 1.10^{-4} Grammol Natriumbicarbonat und 2.10^{-5} Grammol Bromthymolblau enthält. Die erhaltene Färbung wird mittels eines Photocolorimeters festgestellt. Bei einer Temperatur von 18° gilt nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes zwischen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung p_H und dem Teildruck P des Kohlendioxyds im Gas die Beziehung:

$$p_H = 3{,}94 - 0{,}85 \log P.$$

Für Grenzbestimmungen des Kohlendioxydgehaltes in verdorbener Luft, wie in Gasschutzräumen, wird nach einem Vorschlag von L. Maricq[3]) eine Luftprobe in eine 1 *l* fassende Flasche gesaugt. Hierzu gibt man als Indikator Thymolblau und abgestufte Mengen eingestelltes Baritwasser in Ampullen hinzu. Nach Schließen der Flasche wird jeweils die Ampulle durch Schütteln zerbrochen und der Verbrauch an diesen bis zum Farbumschlag des Indikators festgestellt.

Eine Methode zur Kohlendioxydbestimmung in Luft nach R. Dubrisay und L. Gion[4]) beruht auf der Entfärbung einer wäßrig-alkoholischen Fuchsinlösung durch Hydrazin, die durch Kohlendioxyd wieder rückgängig gemacht wird. Zu diesem Zweck wird die Luft in einem Scheidetrichter mit einer durch Hydrazin entfärbten Fuchsinlösung ausgeschüttelt, worauf die erhaltene Farbtönung mit Standardlösungen verglichen wird.

Ein neuartiges Verfahren zur Bestimmung gasförmiger Olefinkohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung in der Gasanalyse haben W. A. Mc Millan, H. A. Cole und A. V. Ritchie[5]) ausgearbeitet. Dieses beruht auf dem Prinzip, die Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoff gemäß der Reaktionsgleichung

$$C_n H_{2n} + H_2 \longrightarrow C_n H_{2n+2}$$

zu hydrieren und die Volumenabnahme zu messen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Diolefinkohlenwasserstoffen muß das Acetylen zuvor mit gesättigter Kaliummercurijodidlösung und Butadien mit Maleinsäureanhydrid entfernt werden. Das erforderliche Untersuchungsgerät besteht aus zwei Gasbüretten, zwischen denen in einem Verbindungsrohr sich der Katalysator befindet. Der erforderliche Nickelkatalysator wird hergestellt durch Abrösten von 4,0 *g* kryst. Nickelnitrat mit Asbestfasern, worauf die feste Masse nach entsprechender Körnung in ein

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 421 (1935); **102**, 394, 404, 406 (1935). — [2]) Chem. Listy Vědu Prumysl **29**, 201 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3952 (1935). — [3]) Journ. Pharm. Belg. **18**, 37 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3545 (1936). — [4]) Chim. et Ind. 14. Congr. Paris (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2780 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 105 (1936).

schwer schmelzbares Glasrohr von 8 *mm* Durchmesser und 6,5 *cm* Füllänge eingebracht wird. Die Reduktion des Katalysators erfolgt mit Wasserstoff bei 300—325°; daraufhin läßt man im Wasserstoffstrom abkühlen. Nach längerem Gebrauch, insbesondere bei Vergiftung durch Schwefelverbindungen, wird diese Reduktion wiederholt, worauf der Katalysator nach Abkühlung erneut verwendbar ist.

Die Gasprobe wird mit dem doppelten Volumen der erforderlichen Wasserstoffmenge verdünnt und bei Raumtemperatur etwa fünfmal langsam über den mit Wasserstoff ausgespülten Katalysator geleitet, wobei jeder Übergang etwa 2 min dauern soll. Daraufhin wird die Volumenverminderung bestimmt und das Verfahren noch zweimal wiederholt, bis die Reaktion beendet ist. Die Kontraktion ergibt direkt den Gehalt des Gases an einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die Methode ist ferner auch geeignet zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Raffinationsgasen, die einen Überschuß an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und an Kohlenoxyd enthalten. In diesem Fall muß der Katalysator jedoch auf 180—195° erhitzt werden. Wenn derartige Analysen hintereinander folgen, ist der Katalysator stets sofort wieder verwendbar. Für Hydrierungen bei Raumtemperatur muß er dagegen zwischendurch 10 min lang im Wasserstoffstrom auf 310° erhitzt werden. Bei der Untersuchung von Gasen, die weniger als 140 *g* Schwefel/100 *cbm* enthalten, behielt die Kontaktmasse ihre Wirksamkeit über 3 Jahre hindurch.

Die Verwendbarkeit von Natriumhyposulfitlösungen als Absorptionsmittel für Sauerstoff hat Dorothy Quiggle[1]) nachgeprüft. Es wurde bestätigt, daß derartige Lösungen nur im frischen Zustand brauchbar sind. Bereits nach wenigen Tagen vermindert sich das Absorptionsvermögen sehr stark. Dies wird zurückgeführt auf eine Umsetzung des Hyposulfits ($Na_2S_2O_4$) in Stoffe, die kein Reduktionsvermögen mehr aufweisen. Diese Reaktion wird mit steigender Alkalität der Lösung verzögert, durch Temperaturerhöhung dagegen beschleunigt.

Für die Schnellbestimmung des Sauerstoffgehaltes in technischen Gasen haben A. Kling und M. Claraz[2]) ein Verfahren folgender Art empfohlen: Als Reagens dient eine 0,2% Mohrsches Salz, 2% Weinsäure und etwas Methylenblau enthaltende Lösung. 5 *ccm* dieser Lösung werden mit dem gleichen Volumen n-Natronlauge vermischt; durch diese Lösung wird das zu untersuchende Gas mit einer Geschwindigkeit von 3—4 Blasen in der Sekunde hindurchgeleitet. Sobald Blaufärbung eintritt, stellt man das ausgewaschene Gasvolumen fest und liest den Sauerstoffgehalt aus einer durch Eichversuche aufgestellten Eichkurve ab.

Für die Untersuchung des atmosphärischen Ozons durch visuelle Spektroskopie hat J. Gauzit[3]) ein Gerät beschrieben, mit dem derartige Messungen sehr schnell durchgeführt werden können. Die

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 363 (1936). — [2]) Compt. rend. **203**, 319 (1936). — [3]) Ann. Physique [11] **4**, 450 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107, I, 2726 (1936).**

Höhe der Ozonschicht wurde zu 20—50 *km* festgestellt. Bei einer Meßreihe von $1^1/_4$ jähriger Dauer wurde das Ozonmaximum in den Monaten März/April, der tiefste Wert für August/September festgestellt.

Die verschiedenen Möglichkeiten der Einzelbestimmung des Kohlenoxyds, Wasserstoffs und Methans in der Gasanalyse haben G. F. Knorre, O. W. Nekrassowa und M. S. Platonow[1]) nachgeprüft. Die im einzelnen vorgeschlagene Arbeitsweise ist folgende: Nach Entfernung des Kohlendioxyds, der schweren Kohlenwasserstoffe und des Sauerstoffs wird dem Gas Wasserstoff zugegeben und das Kohlenoxyd durch Reduktion zu Methan über aktivem Nickel bei 225—275° reduziert. Daraufhin wird zu dem Gas Sauerstoff oder Luft zugegeben und der Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur über Platin, das auf keramischem Material aufgetragen und bei 120—125° mit feuchtem Wasserstoff reduziert worden ist, verbrannt. Die nachfolgende Verbrennung des Methans erfolgt bei 400—450°. Daneben ist es auch möglich, Kohlenoxyd und Wasserstoff gemeinsam bei 140—150° über Platin zu verbrennen.

Dem Kohlenoxydgehalt des Tabakrauches kommt nach Untersuchungen von A. Wenusch und R. Schöller[2]) keine blutdrucksteigernde Wirkung zu, da beim Rauchen einer Zigarette insgesamt höchstens 30 *ccm* Kohlenoxyd entstehen.

Weitere Arbeiten zur Bestimmung von Kohlenoxyd, bei denen die angewendeten Meßmethoden bereits bekannt sind, wurden durchgeführt von E. A. Means und E. L. Newman[3]), von A. W. Pamfilow und S. L. Kagan[4]), von P. Chovin und L. Gion[5]), von A. Kling, M. Rouilly und M. Claraz[6]) sowie von G. Meyer und A. Slooff[7]).

In einer Bemerkung über gasanalytische Methoden haben H. K. Sen, K. Roy und P. Roy[8]) mitgeteilt, daß sich als Katalysator für die Verbrennung von Wasserstoff und Methan besonders präpariertes Mangansuperoxyd bewährt hat. Weitere Einzelheiten über Abänderungen bei der Anordnung der Verbrennungsanalyse sind in der Originalarbeit einzusehen.

Für die Analyse von Gasgemischen durch Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit hat sich die United States Fire Protection Corp.[9]) ein Untersuchungsgerät schützen lassen. Dieses besteht aus zwei gemeinsam auf die gleiche Temperatur erhitzten Gaszellen, von denen die eine von einem Gas bekannter Zusammensetzung durchströmt wird. Die Schaltung der thermoelektrischen Zelle erfolgt in Form einer Wheatstoneschen Brücke.

---

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 389 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 341 (1936). — [2]) Med. Klinik **31**, 554 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3717 (1936). — [3]) Refiner natur. Gasoline Manufacturer **15**, 191 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1583 (1936). — [4]) Journ. allg. Chem. (russ.) **4**, 1390 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1765 (1936). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **111**, 110 (1937). — [6]) Compt. rend. **202**, 1178 (1936). — [7]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas [4] **54**, 800 (1935). — [8]) Journ. Indian chem. Soc. **12**, 654 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 340 (1936). — [9]) A. P. 2042646; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1586 (1936).

Die Vorteile der Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode zur Bestimmung von schwerem Wasserstoff haben A. Farkas, L. Farkas und E. K. Rideal[1]) zusammengestellt. Diese sind folgende: 1. die Methode beruht auf der gut definierten Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme des Wasserstoffs und des Deuteriums, 2. es ist nur ein geringes Gasvolumen von wenigen *cmm* erforderlich, 3. es wird nicht nur der Prozentgehalt an Deuterium, sondern auch an D_2, HD und H_2 bestimmt; ferner kann zwischen dem o- und p-Deuterium bezw. Wasserstoff unterschieden werden und 4. beträgt die Genauigkeit der Messungen 0,1—0,2% Deuterium. Die Methode wird daher mit gutem Erfolg in zahlreichen Instituten angewendet.

Bei einer Nachprüfung der eben referierten Methode hat K. Wirtz[2]) verschiedene Schwierigkeiten festgestellt, die die Messungen erheblich erschweren. Diese werden hervorgerufen teilweise durch Oberflächeneffekte des Meßdrahtes, teilweise durch Entmischung der Isotopen bei der Regulierung des Druckes. Es wird daher eine Abänderung der Meßmethode vorgeschlagen, bei der Druckschwankungen tunlichst vermieden werden. Der Einfluß des Meßdrahtes läßt sich dadurch beheben, daß der Draht vor Durchführung einer Bestimmung im Vakuum auf 400—500° erhitzt wird. Schließlich wurde beobachtet, daß eine Eichung des Gerätes stets nur für eine beschränkte Zeitdauer gültig ist und daher Nacheichungen mit Wasserstoffproben erforderlich sind.

Über die Verwendbarkeit des metallischen Calciums in der Gasanalyse hat P. de Cori[3]) folgendes festgestellt: Die Absorption von Stickstoff an diesem beginnt bei 370° und verläuft bei 385° quantitativ. Die günstigste Absorptionstemperatur für Wasserstoff liegt bei 360°. Die unteren Grenztemperaturen der Absorption von Kohlendioxyd und von Methan liegen bei 730 bezw. bei 530°.

Ein einfaches Gerät zur automatischen quantitativen Schwefelwasserstoffanzeige in der Atmosphäre hat R. Kraus[4]) entwickelt. Dieses wird wie folgt hergestellt.

In ein lackiertes rundes Metallgehäuse von 16 *cm* ⌀ ist ein 36 Stdn. gehendes Uhrwerk eingebaut, zu welchem eine Scheibe gehört, die in 24 Stdn. eine Umdrehung macht. Der ebenfalls lackierte Metalldeckel besitzt einen 3 *mm* breiten und gegen die Mitte zu sich verjüngenden Schlitz. Die Scheibe des Laufwerkes trägt das mit Bleiacetatlösung getränkte Filter, welches an dem durch federnde Kupferbleche abdichtenden Schlitz knapp vorbeigeführt wird. Auf die Filter (qual. Filter Nr. 597 von Schleicher und Schüll, $12\frac{1}{2}$ *cm* ⌀) ist am Rand die Tagesstundenteilung aufgedruckt. Sie werden derart mit Bleiacetatlösung getränkt, daß der Belag etwa 0,001 Mol Blei entspricht; ein Glycerinzusatz verhindert das vollständige Austrocknen und Unwirksamwerden.

[1]) Nature **137**, 315 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1390 (1936). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **32**, 334 (1936). — [3]) Congr. int. Quim. pura apl. **9**, III, 225 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3336 (1936). — [4]) Chem. Fabrik **9**, 241 (1936).

Zur Eichung wird das Gerät in eine luftdicht abschließende Glasglocke eingesetzt und mittels einer Mikrobürette werden nach bestimmten Zeiten steigende Mengen 0,01 n-, 0,1 n- und n-Natriumhydrosulfidlösung in ein mit Schwefelsäure (1:3) beschicktes Uhrglas zugegeben. Damit der Schwefelwasserstoff schnell ausgetrieben wird, enthalten die NaSH-Lösungen — unabhängig von ihrer Konzentration — 5 *g* chemisch reines Natriumcarbonat je Liter. Der Schwefelwasserstoff verteilt sich in der Glasglocke mit dem gleichzeitig entstehenden Kohlendioxyd und verursacht bei höherer Konzentration nach wenigen Minuten eine Verfärbung (Bräunung oder Schwärzung) auf dem am Schlitz vorbeilaufenden Bleipapier. Die größte Intensität der Schwärzungen tritt auf, wenn das Gasgemisch homogen ist, was einige Minuten nach dem NaSH-Zusatz der Fall ist. Aus dem freien Volumen der Glasglocke und der zugesetzten NaSH-Menge ist die Schwefelwasserstoff-Konzentration errechenbar. Auf diese Weise konnte noch ein Gasgemisch mit 0,00014 Vol.-% Schwefelwasserstoff eingestellt werden. Mit dieser Konzentration beginnt das Gas durch den Geruch wahrnehmbar zu werden. Die Uhr wurde so lange in der Glasglocke belassen, bis das Bleipapier wieder weiß, der Schwefelwasserstoff somit vollständig aufgezehrt war. Für die Eichung ist naturgemäß nur die Intensität der tiefsten Bräunung oder Schwärzung maßgebend.

Gegenüber anderen Verfahren besitzt das Gerät den Vorteil, daß es wenig Platz beansprucht und keiner Leitungsanschlüsse bedarf. Es können noch Schwefelwasserstoff-Konzentrationen bis herab zu 0,0003 Vol.-% erkannt werden.

Für die Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes in Kammer- und Turmgasen in Gegenwart von Stickoxyden hat I. Kangun[1]) folgende Methode vorgeschlagen: Nach Absorption der sauren Gasbestandteile in 0,1 n-Natronlauge wird diese mit einer schwachen Säure (Borsäure) versetzt; zur Vermeidung einer Oxydation des Sulfits wird der Lösung ein Alkohol-Benzolgemisch zugefügt und mit Jodlösung titriert.

Die Eignung der Methode von Kraft, E. Schmidt und C. Hönn[2]) zur Bestimmung des Gehaltes von Röstgasen an Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd mittels Benzidins hat O. Routala[3]) bestätigt. Das zu prüfende Gas wird durch 50 *ccm* 0,1 n-Jodlösung bis zur Entfärbung durchgesaugt, die Lösung in ein Becherglas übergeführt und mit Benzidinlösung gefällt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Benzidinsulfatlösung und wenig Wasser ausgewaschen und mit 0,1 n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert. Dieser Methode sehr ähnlich ist die von L. Sokkola[4]) angegebene Verfahrensweise.

---

[1]) Journ. chem. Ind. (russ.) 1934, Nr. 5, 33; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2980 (1936). — [2]) E. Schmidt und C. Hönn, Papierfabrikant **27**, 813 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 1403 (1930). — [3]) Suomen Kemistilehti 8 B, 50 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 399 (1936). — [4]) Suomen Paperi-ja Puntavaralehti 1935, S. 1022; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 563 (1936).

Für die quantitative Bestimmung gesundheitsschädlicher Gase, insbesondere von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, in Viscosespinnereien hat H. Frauenhof[1]) folgende Arbeitsweise empfohlen: Eine bestimmte Menge Luft wird nacheinander durch drei Waschflaschen durchgeleitet, die Natronlauge, die den Schwefelwasserstoff zurückhält, verdünnte Schwefelsäure und alkoholische Kalilauge, die mit Schwefelkohlenstoff Kaliumxanthogenat bildet, enthalten. Die Menge des Xanthogenates wird entweder mit Kupfersulfat als Kupferxanthogenat oder mit Jod als Dixanthogenat bestimmt. Bei der ersteren der beiden Reaktionen wird der Endpunkt durch Guajakharzlösung ermittelt, die mit überschüssigem Kupfersulfat eine Blau- oder Grünfärbung ergibt. Bei der zweiten Methode wird mit Essigsäure schwach angesäuert, ihr Überschuß durch Schütteln mit Calciumcarbonat entfernt und anschließend mit Jodlösung titriert. Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs erfolgt in bekannter Weise mit einer getrennten Luftprobe, die durch Jodlösung durchgeleitet wird, wobei die von dem Luftstrom mitgerissenen Joddämpfe durch eine Natriumthiosulfatlösung absorbiert werden.

Für die Feststellung des Schwefeldioxydgehaltes in der Luft industrieller Betriebe hat J. D. Goldenberg[2]) folgende neue Methode empfohlen. Die Luft wird durch eine 0,03%ige Mangansulfatlösung durchgeleitet, wobei das Mangan katalytisch eine Oxydation des Schwefeldioxyds zu Trioxyd herbeiführt, worauf die gebildete Schwefelsäure volumetrisch bestimmt werden kann.

Den Kryptongehalt der Luft kann man nach einer Notiz von F. Körösy[3]) in dem aus der Luft abgetrennten Edelgasgemisch ohne jede Fraktionierung bei konstantem Gasdruck mit Hilfe der objektiven spektrographischen Methode bestimmen. Das Verhältnis von Krypton zu Argon wurde zu $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ ermittelt. Dies bedeutet einen Kryptongehalt der Luft von $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Volumteilen mit einem durchschnittlichen Fehler von $0{,}2 \cdot 10^{-6}$.

Als Absorptionsmittel für die gasanalytische Bestimmung von Acetaldehyd mittels der Buntebürette hat L. Ssulima[4]) eine 2 n-Hydroxylaminlösung, die mit Natriumchlorid gesättigt ist, empfohlen. Als Absperrflüssigkeit dient Quecksilber.

Verbesserungen an einem tragbaren Anzeigegerät für explosive Gase Typ „Riken" hat K. Yamao[5]) veröffentlicht. In Abänderung der früheren Ausführungsform wurden das Manometer und der optische Kompensator durch ein 45°-Prisma ersetzt. Durch Drehen des letzteren, an dem das Licht reflektiert wird, kann der Gehalt an explosivem Gas direkt zahlenmäßig abgelesen werden.

[1]) Kunstseide **17**, 344 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3863 (1935). — [2]) Journ. angew. Chem (russ.) **7**, 1099 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3952 (1935). — [3]) Magyar Chem. Folyóirat (ung.) **41**, 21 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 385 (1936). — [4]) Synthet. Kautschuk (russ.) **4**, Nr. 4, 35 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4220 (1936). — [5]) Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **26**, Nr. 540, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 385 (1936).

Zur Methodik der Bestimmung von Paraffin- und Spindelöldämpfen in der Luft haben P. W. Astapenja, A. I. Gedroitz und S. S. Selkina[1]) Stellung genommen. Bei dem Verdampfen des Äthers, in dem die Öldämpfe absorbiert werden, entstehen Verluste von 10—25% infolge Verflüchtigung von Öl. Um diese zu vermeiden, wird folgende Abänderung vorgeschlagen: Das Verdampfen des Äthers erfolgt in einem auf 40° gehaltenen Wasserbad mit einem Luftstrom, der in Waschflaschen bei der gleichen Temperatur mit Öldampf gesättigt worden ist.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Teergehaltes in rohem Generatorgas hat L. Fejlek[2]) veröffentlicht. Der Teer- und Wassergehalt des Gases wird in einem mit Wasser gekühlten Fraktionierkolben kondensiert, nach Zugabe von Xylol das Wasser abdestilliert und der Teergehalt gewichtsmäßig nach Trocknen des Kolbens festgestellt.

Für die Bewertung von Schwerölen bei der Erzeugung von carburiertem Wassergas hat H. G. Terzian[3]) Beziehungen zwischen der Dichte eines Öles und dem Carburierwert gefunden. Daran anschließend wird ein neuer Bewertungsfaktor aufgestellt, der gegeben ist durch das Verhältnis des zehnfachen spezifischen Koksverbrauchs, vermehrt um den hundertfachen spezifischen Ölverbrauch, zum Gasheizwert. Die praktische Brauchbarkeit dieses Faktors wird an Hand von Beispielen nachgewiesen.

Adsorptionsversuche von Gasen mit verschiedenen Spezialkohlen (Norit, G 1000, Cocosnußschalenkohle der I. G. Farbenindustrie A.-G.) hat E. Husung[4]) durchgeführt. Sauerstoff kann auf diese Weise aus einem Gemisch mit anderen permanenten Gasen ohne Verwendung von Kühlmitteln bei Zimmertemperatur entfernt werden. Die Sauerstoff enthaltende Kohle muß daraufhin bei höherer Temperatur entgast werden. Stickstoff wird am besten bei Temperaturen zwischen — 78 und — 183° an der Kohle adsorbiert. Zur Desorption desselben genügt Abpumpen bei gewöhnlicher Temperatur. Argon verhält sich gleich dem Stickstoff.

Eine mit Calciumchlorid imprägnierte Gasmaskenkohle hat sich nach J. B. Nielsen[5]) recht gut zur Trocknung von Gasen bewährt. Die Regenerierung des verbrauchten Absorptionsmittels erfolgt leicht durch Erhitzen auf 200°.

Für die Bestimmung sehr niedriger Werte der relativen Feuchtigkeit hat sich A. Simons[6]) mit Erfolg der psychrometrischen Methode bedient, wobei als Temperaturmeßgeräte an Stelle der sonst üblichen Thermometer Manganin-Konstantan-Thermoelemente Verwendung fanden.

---

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 374 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3952 (1935). — [2]) Sklářské Rozhledy **13**, 9 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3435 (1936). — [3]) Americ. Gas Journ. **144**, Nr. 6, 13, 32 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1646 (1936). — [4]) Ztschrft. f. techn. Physik **17**, 289 (1936). — [5]) Kem. Maanedsbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. **17**, 49 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1764 (1936). — [6]) Proc. physic. Soc. **48**, 135 (1936); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3450 (1936).

Eine vereinfachte Anordnung für die Haldanesche Gasanalyseapparatur hat D. H. K. Lee[1]) angegeben. Diese besteht darin, daß nur ein Hahn die Bürette mit den Absorptionspipetten verbindet. Die Bohrung dieses Hahnes verläuft, von hinten beginnend, bis etwa zur Mitte axial und biegt dann im rechten Winkel zur seitlichen Oberfläche ab. In der gleichen Ebene, in der das vordere Ende der Hahnbohrung liegt, sind im rechten Winkel zur Hahnachse die Anschlüsse zur Gaseinführung und zu den Absorptionspipetten im Kreis angeordnet.

Eine neue Form einer Gasabsorptionspipette hat sich H. Tramm[2]) schützen lassen. Beim Eindrücken des Gases in die Pipette strömt das Gas zuerst durch einen mit Glasperlen gefüllten Raum, in dem es zum erstenmal mit der Absorptionspipette in Berührung kommt. Darauf tritt es durch ein Tauchrohr waschflaschenähnlicher Anordnung in das Hauptgefäß der Pipette ein und perlt hierin nach oben, wobei es sich unterhalb einer Capillare sammelt. Durch die letztere strömt ein feiner Flüssigkeitsstrahl in das Hauptgefäß ein, während das Gas den eben beschriebenen Weg zurücklegt. Das Gas wird bei einmaligem Durchgang durch die Pipette 4mal ausgewaschen.

Eine Ultrazentrifuge für Gase und Dämpfe haben J. W. Beams und F. B. Haynes[3]) beschrieben. Diese beruht auf folgendem Prinzip. In einer Kammer, die sich unter vermindertem Druck befindet, läuft ein Rotor mit dreieckigem Querschnitt um. In dessen Wandung befinden sich Öffnungen, die derart angeordnet sind, daß nur leichtere Moleküle mit einer Geschwindigkeit, die die der Peripherie übertrifft, in den Rotor eintreten können. Die Verfasser sind der Ansicht, daß dieses Gerät zur Trennung von Isotopen geeignet sei.

Ein Verfahren zur Messung kleiner und zeitlich rasch einander folgender Gasvolumina, das H. Lorenz[4]) angegeben hat, beruht auf folgendem Prinzip. In den Gasweg wird eine leichte Marke („Hüpfer") eingesetzt, deren Bewegung auf photographischem Wege aufgenommen wird. Auf diese Weise gelingt es, Volumina von 0,1 *ccm*, die im 0,1 sec-Takt gefördert werden, mit einem Fehler von höchstens $\pm$ 0,01 *ccm* zu bestimmen. In der Originalarbeit wird als Beispiel der Atmungsverlauf einer weißen Maus angeführt.

Ferner sei auf die Arbeiten von M. L. Gagnant[5]) und von E. Leclerc und R. Haux[6]), in denen verschiedene gasanalytische Meßgeräte beschrieben worden sind, kurz hingewiesen. H. Brückner.

[1]) Journ. of Physiol. **85**, Proceed. 38 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4945 (1936). — [2]) A. P. 2014823; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 126 (1936). — [3]) Physical. Rev. [2] **49**, 644 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3571 (1936). — [4]) Ztschrft. f. Physik **100**, 761 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3448 (1936). — [5]) Mesures 1936, Nr. 3, 11; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1583 (1936). — [6]) Rev. Métallurgie [8] **12**, 293 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1583 (1936).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. H. Hölemann.

Literatur. H. Pricks. Einfache Lehrversuche mit Aluminium und seinen Legierungen. 56 Seiten. Verlag Aluminiumzentrale Abt. Literarisches Büro, Berlin 1937. Preis geh. RM. 1,50 (Ausland: RM 3,—).

In 18 geschickt ausgewählten, einfachen Versuchen werden die Eigenschaften des Aluminiums und seiner technisch wichtigen Legierungen dargestellt. So wird der unentbehrliche Werkstoff Aluminium den Schülern nahe gebracht, die diese Versuche mit einfachen Mitteln ausführen können. Den eigentlichen Versuchen, die in dem vorliegenden Büchlein knapp und klar beschrieben sind, folgen Angaben über die Erzeugung des Aluminiums und seine Stellung in der Weltwirtschaft. Zur Geschichte des Aluminiums bringt das Heftchen schließlich Bilder von Friedrich Wöhler, der 1827 als erster Reinaluminium dargestellt hat, und von Alfred Wilm, der 1906 die Härtbarkeit von Aluminiumlegierungen an einer Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierung entdeckt hat. Einige Diapositive und eine sogenannte Aluminiumuhr, die auf 34 Fragen über das Aluminium rasch Antwort gibt, sind für den Unterricht besonders willkommen. Die Verdeutschung einer Reihe von Fremdwörtern (z. B. Haltwarenbüchse für Konservenbüchse, elektrische Dämmfähigkeit für Isolierfähigkeit) ist nicht besonders glücklich. Da später die Sammlung fortgesetzt werden soll, hat der Verlag zur Seitenbezeichnung Buchstaben mit Ziffern gewählt und das Büchlein in Form eines Ordners zum Einfügen der später erscheinenden Blätter eingerichtet.

R. Fresenius.

Vanadin. W. G. Parks und H. J. Prebluda[1]) haben die Fällungen genauer untersucht, die beim Zusammentreffen von Kobalthexammin- und von Metavanadat-Ionen entstehen, um sie für die gravimetrische Bestimmung des Vanadins zu benutzen. Die ausfallenden Verbindungen sind im folgenden mit ihren Eigenschaften zusammengestellt:

Ausfällung	Farbe	Zusammensetzung nach dem Glühen	daraus für den ursprünglichen Niederschlag abgeleitete Formel
In saurer Lösung p_H=5,1	Gelb	$2\,CoO.9\,V_2O_5$	$[Co(NH_3)_6]_4(V_6O_{17})_3$
In neutraler Lösung . .	Aprikosenfarben	$2\,CoO.3\,V_2O_5$	$[Co(NH_3)_6](VO_3)_3$
In alkalischer Lösung .	Orange	$4\,CoO.3\,V_2O_5$	$[Co(NH_3)_6]_4(V_2O_7)_3$

Wenn man mit Kobalthexammin-Ion fällt, kann man Vanadin nach den Angaben der Verfasser von Phosphat-, Arsenat-, Ferri-, Kupfer- und Calcium-Ionen trennen, jedoch nicht von Wolframat-, Molybdat-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1676 (1935).

und Blei-Ionen. Die Verfasser geben nicht an, wie die Fällungen und Trennungen für analytische Zwecke ausgeführt werden müssen.

L. N. Monjakowa[1]) hat geprüft, unter welchen Voraussetzungen die Persulfatmethode dazu dienen kann, Vanadin in Stählen zu bestimmen, und hat gefunden, daß die Ergebnisse nur bei niedriglegierten Stählen und bei geringem Vanadingehalt befriedigen. Wenn Chrom und Wolfram zugegen sind und wenn der Vanadingehalt hoch ist, soll man dieses Verfahren nicht anwenden. Um Vanadin auch in chromhaltigen Stählen bestimmen zu können, verfahren S. M. Gutman und T. W. Piradjan[2]) folgendermaßen: Beim üblichen Persulfatverfahren wird die Salpetersäure aus der Lösung entfernt; deshalb nimmt man an Stelle von Silbernitrat Silbersulfat als Sauerstoffüberträger und vergrößert die zugesetzte Menge an Ammoniumpersulfat. Nach dieser verbesserten Arbeitsweise kann man in 20—25 min noch Spuren von Vanadin recht genau elektrometrisch ermitteln. Die Verfasser haben dies an Stählen mit einem Chromgehalt von bis zu 14,54% Cr nachgeprüft. Sie haben in einer weiteren Arbeit[3]) das Verfahren für die Schlackenanalyse abgeändert. Sie schmelzen die fein gepulverte Schlacke in einem Eisen- oder Nickeltiegel mit Natriumperoxyd. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung etwa 10 min gekocht, um das Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören. Nachdem die Lösung mit Schwefelsäure neutralisiert ist, setzt man in der Hitze tropfenweise Oxalsäure zu, bis die Lösung klar ist. Weil das Vanadin teilweise in reduzierter Form vorliegen kann, oxydiert man mit 2,5%iger Kaliumpermanganatlösung, bis eine schwache Rosafärbung bleibt. Dieser kleine Überschuß an Kaliumpermanganat wird mit etwas Oxalsäure entfernt. Man kühlt die Lösung ab und titriert elektrometrisch. Die Bestimmung erfordert einen Zeitaufwand von 35—40 min.

H. Hölemann.

Nitrate und Nitrite. A. S. Wassiljew[4]) weist Nitrate mit einer Lösung von β-Methylumbelliferon nach. 3 Tropfen Indikatorlösung (0,1% in konz. Schwefelsäure) geben mit 2 Tropfen Nitratlösung eine grünlich gelbe, krystalline Verbindung. Wenn man mit Ammoniak neutralisiert, wird die Farbe tief gelb und schließlich bei stärkerem Verdünnen citronengelb. Man kann den Indikator auch in alkoholischer Lösung zusetzen, muß dann aber noch konz. Schwefelsäure zur Probe geben, mit Ammoniak neutralisieren und verdünnen. Die Färbung bleibt jedoch aus, falls Nitrit zugegen ist. F. Skutil[5]) benutzt Azorubin zum Nachweis von Nitraten und Nitriten. Man versetzt die zu untersuchende Probe (1—2 *ccm*) mit 1—3 Tropfen Azorubin (1:10000) und unterschichtet mit 1—2 *ccm* konz. Schwefelsäure. An der Grenze der beiden Flüssigkeiten bildet sich ein blauvioletter Ring. Ist nun in der Lösung Salpeter-

[1]) Rep. centr. Inst. Metals Leningrad **16**, 197 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1584 (1935). — [2]) Rep. centr. Inst. Metals Leningrad **16**, 190 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1222 (1935). — [3]) Rep. centr. Inst. Metals Leningrad **16**, 194 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1584 (1935). — [4]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 155 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 343 (1936). — [5]) Chem. Listy Vedu Prumysl **30**, 74 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1392 (1936).

oder salpetrige Säure vorhanden, dann wird der Farbstoff in der oberen Schicht angegriffen, d. h. es entsteht dort ein gelber bis farbloser Ring. Wenn man in diesem Fall umschüttelt, wird der ganze Farbstoff zerstört und die Flüssigkeit gelb bis farblos. Chlor-Ionen erhöhen die Empfindlichkeit dieses Nachweises, Eisen stört nicht. Deshalb empfiehlt der Verfasser sein Verfahren, um Nitrate und Nitrite in eisenhaltigen Wässern nachzuweisen.

Um Salpetersäure oder Nitratstickstoff volumetrisch zu bestimmen, reduziert E. Vernazza[1]) zuerst zu Nitrosylschwefelsäure und titriert diese oxydimetrisch oder jodometrisch. Er reduziert mit Ameisensäure und gibt noch, wenn nötig, einen großen Überschuß an Schwefelsäure hinzu, so daß das Verhältnis Salpetersäure:Schwefelsäure:Ameisensäure 1:300:5 beträgt. Die Reduktion verläuft schnell, wenn die Temperatur oberhalb 10° liegt und Jod als Katalysator zugesetzt wird (1 Tropfen einer Lösung von $1^0/_{00}$ in konz. Schwefelsäure). Man führt die Analyse folgendermaßen durch: Man bringt etwa 0,05 *g* Substanz in ein weites Reagensglas (2—2½ *cm* ⌀), löst mit 5—6 *ccm* konz. Schwefelsäure (mit etwas Jod) und schüttelt gut durch mit etwa 0,1 *ccm* konz. Ameisensäure, bis die Gasentwicklung schwach geworden ist. Um das Kohlenoxyd auszutreiben, erhitzt man in einem siedenden Wasserbad, kühlt ab und titriert mit einer 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung nach Lunge. Der Verfasser empfiehlt, stets zwei Einwagen zu untersuchen. Wenn andere Stoffe zugegen sind, die auf Permanganat einwirken, titriert man die gebildete Nitrosylschwefelsäure jodometrisch. An Ammoniumsalzen darf die fünf- bis sechsfache Menge gegenüber dem Nitrat vorhanden sein. Halogenverbindungen stören, besonders bei Gehalten von über 2—3%. Man muß sie mit Silbersalzen in unlösliche Verbindungen überführen. Weil aber Kohlenoxyd durch Kaliumpermanganat oxydiert wird, falls überschüssige Silber-Ionen vorhanden sind, muß man unter diesen Umständen das Kohlenoxyd besonders sorgfältig entfernen. Der Verfasser gibt an, daß diese Arbeitsweise wenig Zeit beansprucht und genaue Werte liefert. H. Hölemann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Haas.

Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen. Die Mikromethode zur Bestimmung von Disulfid- und Sulfhydrylverbindungen nach H. Toyoda[2]) beruht auf der Schwefelbestimmungsmethode von I. St. Lorant[3]) mittels Methylenblaureaktion nach H. Caro[4]). Anwendungen dieser Methode siehe später unter „Nachweise

[1]) Atti Accad. Sci. Torino **70**, I, 89 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1030 (1936). — [2]) Bull. Chem. Soc. of Japan **9**, 263 (1934). Journ. Chem. Soc. of Japan **55**, 272 (1934). — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **185**, 245 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 150 (1930). — [4]) Veröffentlicht von E. Fischer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 2234 (1883); vergl. diese Ztschrft. **23**, 225 (1884).

und Bestimmungen organischer Bestandteile im menschlichen und tierischen Organismus." — Reagenzien: 1. Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin-hydrochlorid: 0,5 *g* des Merckpräparates werden in einen 1 *l*-Meßkolben gebracht, der 100 *ccm* destilliertes Wasser enthält. Man setzt unter Kühlung sofort 50 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) zu. Dann füllt man, gleichfalls unter Kühlung, mit destilliertem Wasser zur Marke auf. 2. Ferriammonsulfatlösung: 25 *g* des Merckpräparates werden in 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) in einem 200 *ccm*-Meßkolben gelöst und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt. 3. Schwefelfreies Wasser: Gewöhnliches destilliertes Wasser wird schwach alkalisch gemacht und über Kaliumpermanganat destilliert. 4. 0,0005 m-Cystinlösung: 0,12 *g* Cystin Merck werden in einem 1 *l*-Meßkolben in 20 *ccm* 2 n-Salzsäure gelöst und mit (3) zur Marke aufgefüllt. 1 *ccm* (4) enthält 0,12 *mg* Cystin. 5. n-Salzsäure, gegen n-Natronlauge gestellt. 6. Reines Zinkpulver. Ausführung: Die Probelösung[1]) wird in einen 50 *ccm*-Neßlercylinder gebracht. Dazu kommen etwa 50 *mg* (6) und genau 0,50 *ccm* (5). Unmittelbar nach dem Zusatz von (5) setzt man langsam je 7,5 *ccm* (1) zu, schließlich vorsichtig je 0,5 *ccm* (2). Zur Colorimetrie wird die resultierende Lösung je nach der erwarteten Cystinkonzentration mit destilliertem Wasser auf 20, 25 oder 50 *ccm* verdünnt. Der Cylinder wird gut verschlossen, bei Zimmertemperatur mindestens 12 Stdn. stehen gelassen und im Colorimeter mit folgenden Standards bei 20 *mm* Schichthöhe verglichen: 0,30 oder 0,60 *ccm* (4), mit destilliertem Wasser auf 20 *ccm* aufgefüllt. (Diagramme und Tabellen im Original.)

Die colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Glucose und Lävulose mittels ihres Osazons von V. S. Butkevič (Butkevitsch) und M. S. Gajevskaja[2]) ist eine Verbesserung des auf der Methode von G. Denigès[3]) beruhenden Verfahrens zur Glucosebestimmung von E. Herzfeld[4]). — Reagenzien: 1. Standard: 0,0245%ige Kaliumdichromatlösung (Folinsche Lösung, siehe Herzfeld[4]). 2. Phenylhydrazin-hydrochlorid, nach Herzfeld bereitet oder durch Umkrystallisieren gereinigt[5]). 3. Salzsäurehaltiger Alkohol: 1 *ccm* konz. Salzsäure auf 100 *ccm* Alkohol. 4. Natriumacetat. — Ausführung: In ein Probierglas mit 10 *ccm* Probelösung, die 3—8 *mg* Glucose enthalten, bringt man 1,5 *g* (4) und 1 *g* (2). Nach Rühren mit einem Glasstab mit flachgedrücktem Ende wird das Probierglas $1^1/_2$ Stdn. im kochenden Wasserbad erhitzt. Dann vergießt man die Rohrmündung zusammen mit dem Glasstab mit Paraffin. Nach Stehen über Nacht wird der Paraffinstopfen mit dem Glasstab herausgehoben und samt dem Osazonniederschlag auf ein Schottfilter G 2 gebracht. Man wäscht mit 50 *ccm* Eiswasser und löst die Fällung in (3). Die Lösung wird auf Volumen (100—200 *ccm*) gebracht und gegen (1) colorimetriert. Die Glucosemenge wird mittels des Herzfeldschen

[1]) Im Original sind nur Versuche mit verschiedenen Mengen (4) angegeben. — [2]) Compt. rend. (Doklady) Acad. des Sci. de l'URSS **3**, 313 (1935). — [3]) Bull. Trav. Soc. de Pharm. Bordeaux **61**, 8 (1923). — [4]) Biochem. Ztschrft. **242**, 254 (1931); **245**, 71 (1932); **256**, 127 (1933). — [5]) Siehe z. B. J. B. Conant, Organical Syntheses, II, S. 71 (122).

Faktors 1,45 berechnet, der nach Versuchen der Verfasser nur nach $1^1/_2$stündiger Erhitzung (siehe oben) zu theoretischen Werten führt. Höchstfehler $\pm$ 2,5%. — Erhitzt man 5—7 Stdn., so erhält man nach Berechnung mit dem Faktor 1,45 einen Maximalwert für Glucosegehalt (fast das Doppelte als nach $1^1/_2$stündiger Erhitzung); denn nach $1^1/_2$ Stdn. ist ungefähr die Hälfte, nach 5—7 Stdn. die ganze Menge der Glucose in ihr Osazon umgesetzt. Dagegen ist nach $1^1/_2$ Stdn. die ganze Lävulose ins Osazon übergeführt, so daß man auf der Grundlage des Herzfeldschen Faktors etwa die doppelte der vorhandenen Lävulosemenge findet. Will man also Lävulose genau nach der unter „Ausführung" gegebenen Vorschrift bestimmen, so ist der halbe Faktor = 0,725 zu verwenden. — Analyse von Substraten, die Glucose und Lävulose enthalten: Man erhitzt 5—7 Stdn. und benutzt F = 0,725. Dabei leidet aber, vor allem bei Glucose, die Genauigkeit, da die Glucose zum Teil verharzen kann. Immerhin tritt ein Fehler von mehr als 10% erst bei einem Verhältnis von Glucose:Lävulose = 4:1 auf.

A. Bolliger[1]) bestimmt Pikrolonsäure in organischen Pikrolonaten durch Titrieren mit Methylenblau: Pikrolonsäure bildet mit Methylenblau eine Verbindung, von der sich in Wasser weniger als 0,001% löst, in Chloroform aber 0,16%; Pikrolonsäure ist mithin zur Methylenblau-Mikrotitration bei weitem brauchbarer als Pikrinsäure[2]) und o-Nitrophenole[3]) im allgemeinen. Die Titrationstechnik unterscheidet sich von der für o-Nitrophenole[2])[3]) angegebenen nur darin, daß man eine kleine Menge Calciumcarbonat in den Schütteltrichter gibt und gewöhnlich 0,001 n-Methylenblaulösung verwendet. Der Endpunkt ist sehr scharf. Verschiedene Mengen 0,01 n-Pikrolonsäure-Lösung lassen sich mit einem Fehler von höchstens 0,2% wiederfinden. — Organische Pikrolonate löst man am besten vorher in heißem Wasser oder, wenn nötig, in heißer, etwa 0,1 n-Salzsäure. Nach Abkühlen und Neutralisieren mit Calciumcarbonat bringt man die Lösung zum Chloroform in den Schütteltrichter (Tabelle im Original).

Die Identifizierung der Flavianate verschiedener organischer Basen von W. D. Langley und A. J. Albrecht[4]) beruht auf der Beobachtung von A. Kossel und R. E. Gross[5]), daß Flaviansäure (2,4-Dinitronaphthol-7-sulfonsäure) mit vielen Basen Salze bildet, die in Wasser und Äthylalkohol wenig löslich sind. In dem Bestreben, verschiedene Extraktstoffe aus Muskel zu identifizieren, fanden Langley und Albrecht folgendes: 1. Der Flaviansäuregehalt von nur 1 *mg* eines Flavianats ist in einigen Minuten colorimetrisch bestimmbar. 2. Sind die optischen Daten eines Flavianats bekannt, kann

---

[1]) Journ. Proc. Roy. Soc. of New-South Wales **68**, 197 (1935). Siehe auch H. Schiedewitz, Ztschrft. f. physiol. Chem. **214**, 177 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 437 (1935). — [2]) A. Bolliger, Journ. Proc. Roy Soc. of New-South Wales **67**, 240 (1933); vergl. diese Ztschrft. **105**, 45 (1936). — [3]) A. Bolliger, Journ. Proc. Roy. Soc. of New-South Wales **68**, 51 (1935). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **108**, 729 (1935). — [5]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **135**, 167 (1924).

eine Prüfung im Polarisationsmikroskop zur Identifizierung dienen. Bekannte Verbindungen lassen sich so identifizieren und neue Stoffe in komplizierten Gemischen auffinden.

1. Flaviansäurebestimmung. Wird Flaviansäure in wäßriger Lösung durch ein Metall in Abwesenheit von Sauerstoff reduziert, so wird die Lösung farblos. Durch Einblasen von Luft wird sie orangerot. Die gebildete Farbstoffmenge ist der Flaviansäuremenge proportional. — Als Standard dient Hydroxylamin-flavianat, das aus Hydrazinchlorid bereitet wird. Ein gewogener Anteil des umkrystallisierten und getrockneten Flavianats wird in Wasser gelöst und in einem geeichten Meßkolben auf Volumen verdünnt. Man bereitet eine gleichartige Lösung des fraglichen Flavianats und bringt den Gehalt der Lösungen auf 1—3 *mg* Flaviansäure/*ccm*. — Ausführung: In je ein Pyrexproberohr bringt man 0,5 *g* Aluminiumdrehspäne, pipettiert in Rohr I 1 *ccm* Standard, in Rohr II 1 *ccm* Probelösung. Nun gibt man je 1 *ccm* 10%iger Schwefelsäure zu, verkorkt beide Röhrchen lose und erhitzt sie 3—10 min in kochendem Wasser (bis zur Entfärbung). Dann kühlt man mit kaltem Wasser und gießt die Lösungen vom Aluminium unter Nachspülen in Probiergläser mit 25 *ccm*-Marken ab: das Volumen beträgt je etwa 10 *ccm*. Man versetzt jedes markierte Röhrchen sofort mit 2,5 *ccm* 10%iger Natronlauge, stellt beide in ein kochendes Wasserbad und läßt aus Glascapillaren je 10 min lang Luft durchperlen. Dann kühlt man die Röhrchen ab, entfernt die Capillaren und spült sie ab, füllt zur Marke auf, mischt und vergleicht im Colorimeter. — Die Färbung verändert sich beim Stehen sehr langsam. Die Standards behalten ihre Farbentwicklungskraft mindestens 1 Monat lang bei. — Eine ohne Laugenzusatz erhaltene Färbung ist colorimetrisch brauchbarer als die wie oben erzeugte. Sie ändert aber im Laufe einer Stunde ihren Ton und blaßt etwas ab. — Pikrinsäure gibt unter den Versuchsbedingungen keine Färbung, Pikrolonsäure eine violette, die sich quantitativ verwerten ließe.

2. Zur Identifizierung der Flavianate wurde ein petrographisches Zeissmikroskop bei gewöhnlichem Licht verwendet, meist mit 3- oder 8 *mm*-Objektiv. Die Brechungsindices wurden durch Beobachtung der Beckelinie bestimmt. Bezugsflüssigkeiten: Aus nicht nachgereinigten Handelspräparaten wurden Mischungen mit möglichst nahe beieinanderliegenden Indices bereitet. Die Indices bis 1,66 wurden mit einem Abbérefraktometer nachgeprüft. Für Indices $> 1{,}78$ wurden Gemische von Piperin, ArsenIII- und AntimonIII-jodid nach E. S. Larsen[1]) bereitet. Die Indexkontrolle der Mischungen ist im Original einzusehen. — Die Verfasser bestimmten zunächst an Flavianaten zahlreicher Basen die charakteristischen optischen Daten (unter Reinheitskontrolle durch Mikro-Dumasbestimmung nach Pregl und F. P.-Bestimmung). Bereitung, krystallographische und andere physikalische Eigenschaften sowie Flaviansäuregehalte der Flavianate sind im Original, vor allem in den Tabellen, einzusehen. — Von den spezielleren Angaben über einzelne Flavianate wären hervorzuheben: Ammoniumflavianat

[1]) U. S. Geol. Survey, Bull. 679 (1926).

krystallisiert in zwei Formen gleichen N-Gehaltes, I (α = 1,46) aus Wasser, II (α = 1,485) aus 95%igem Alkohol. Sie sind durch Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln ineinander überführbar. — Putrescin, Histidin, Carnosin, Anserin und alle Guanidine einschließlich des Arginins geben Diflavianate, die in wäßriger Lösung leicht zu Monoflavianaten hydrolysieren. Methylguanidin gibt zwei isomere Monoflavianate, davon eines in sehr kennzeichnenden Platten, die fast immer nach Umkrystallisieren aus Wasser entstehen. — Die einfachen Aminosäuren geben krystallisierte Flavianate nur unter ungewöhnlichen Bedingungen. Fügt man z. B. zu einer konz. Lösung des Leucinflavianats in Äthylalkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, rund 3 Vol. Butylalkohol, so tritt langsam Krystallisation ein. Kreatin, Hypoxanthin, Carnosin, Anserin wurden aus Rindermuskel isoliert und wie oben nachgewiesen. Trennung des Anserins vom Carnosin: Carnosinmonoflavianat krystallisiert gut aus Wasser, das Diflavianat nur in Gegenwart eines großen Flaviansäureüberschusses. Anserinmonoflavianat scheidet sich als Öl aus; das Diflavianat krystallisiert leichter als das Carnosindiflavianat. Die kennzeichnenden Carnosinflavianatkrystalle scheiden sich zuerst als Öltröpfchen aus, die dendritische Schlieren flüssiger Krystalle bilden. Daraus entstehen gefärbte, einander überdeckende Platten, deren Enden Extinktion zeigen. — Kreatinflavianat krystallisiert langsam aus Wasser. Wird das Flavianat mit konz. Salzsäure erhitzt, so bildet sich Kreatinin und man erhält beim Umkrystallisieren Kreatininflavianat. Bei Ausführung auf dem Objektträger ist das ein guter Bestätigungsnachweis des Kreatins. — Betainflavianat läßt sich von Kaliumflavianat durch seine größere Löslichkeit in heißem Alkohol trennen. — Trigonellinflavianat läßt sich aus dem Gemisch mit Nicotinsäureflavianat durch Extrahierbarkeit des letzteren mit heißem Butylalkohol trennen. Das Trigonellinflavianat wird dann aus Wasser umkrystallisiert. P. Haas.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Über die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkalimetallen im Wasser und in Wasserauszügen des Bodens und des Seeschlammes hat P. Kaschinsky[1]) in russischer Sprache eine Arbeit veröffentlicht, auf die an dieser Stelle[2]) vor kurzem hingewiesen worden ist. Herr Kaschinsky macht nun darauf aufmerksam, daß die Schlußfolgerungen, die er gezogen hat, in dem Referat nicht richtig wiedergegeben sind. Er kommt nämlich in seiner Arbeit zu dem Schluß, daß es in den meisten Fällen genügt, wenn man die Alkalien aus der Äquivalentdifferenz errechnet,

[1]) Hydrochem. Mater. (russ.) **9**, 143 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **109**, 280 (1937).

also aus der Differenz der Äquivalente der Kationen und der Anionen, wie dies in der Trinkwasseranalyse seit langem üblich ist. Bei Wassern, die nicht mehr als 10% Kalium (bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Alkalimetalle) enthalten, ist nach seinen Erfahrungen der so errechnete Wert um etwa 3% niedriger als die bei direkter Bestimmung gefundenen Zahlen. Kaschinsky hält es aber für äußerst erwünscht, in geeigneten Fällen die Alkalimetalle nicht nur zu berechnen, sondern sie direkt zu bestimmen, namentlich dann, wenn große Genauigkeit von der Bestimmung verlangt wird und wenn wesentlich mehr Kalium vorhanden ist als dem zehnten Teil des vorhandenen Gesamtgehaltes der Alkalimetalle entspricht. R. Fresenius.

Branntweine und Spirituosen. Den Nachweis von Diäthylphthalat[1]) in Whisky und anderen alkoholischen Produkten führt I. Schwartz[2]) in der Weise aus, daß er von einer Mischung aus 25 *ccm* der zu prüfenden Flüssigkeit und 50 *ccm* Wasser 50 *ccm* abdestilliert. Vom Destillat trocknet man etwa 10—12 *ccm* oder eine Menge, die 5 *ccm* absoluten Alkohols entspricht, mit 5—6 Tropfen 5%iger Natronlauge ein, befeuchtet den Rückstand mit 5—6 Tropfen 10%iger Schwefelsäure und bringt ihn dann, nötigenfalls unter leichter Erwärmung, mit 1—2 *ccm* konz. Schwefelsäure in Lösung. Dieser Lösung setzt man 0,05 *g* Resorcin hinzu und bringt sie auf 3,5—4 min in ein Ölbad von 165—175°; 0,2 bis 0,5 *ccm* der abgekühlten Lösung schüttelt man dann mit 5—10 *ccm* und nochmals mit 8—10 *ccm* Äther 30 Sek. lang, verwirft die wäßrige Schicht und wäscht den Äther mit je 10 *ccm* Wasser säurefrei. Die ätherische Lösung läßt man bis auf 0,5 *ccm* in ein Reagensglas ab; dann setzt man an dessen Wandung vorsichtig 2 *ccm* 5%ige Natronlauge zu. Bei Gegenwart von Diäthylphthalat bildet sich an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten in 15 min eine gelbgrüne Fluorescenz. Schwartz ist der Ansicht, daß seine Methode schärfer ist als die der U. S. P. X.

Zur Bestimmung von Fuselöl in Trinkbranntweinen hat W. Leithe[3]) eine refraktometrische Methode ausgearbeitet. Ihr Prinzip besteht darin, das fuselölhaltige Destillat mit einem Lösungsmittel auszuschütteln, dessen Brechungsindex sich von dem des Fuselöls stark unterscheidet und welches ferner das Fuselöl wohl leicht, den wäßrigen Äthylalkohol aber möglichst wenig löst. Ein solches Lösungsmittel ist das stark lichtbrechende α-Chlornaphthalin. Zur Erhöhung der Genauigkeit muß eine starke Anreicherung erzielt werden, die es gestattet, das Fuselöl in möglichst wenig Chlornaphthalin zu lösen. Dieses erreicht man durch Zusatz von Wasser und Ammoniumsulfat als Aussalzmittel. Die Arbeitsweise ist folgende: Der Branntwein wird wie üblich von den Estern befreit, destilliert und bei 15° auf 30 Vol.-% eingestellt. Diese Einstellung ist auf etwa ± 0,0002 Einheiten der Dichte genau, kann also um eine volle Dezimale weniger genau sein als bei dem Verfahren nach Röse. Dann bringt man 20 *ccm* des auf 30 Vol.-% eingestellten Destillats

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 373 (1937). — [2]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **25**, 749 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1980 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 351 (1936).

in ein mit Glasstopfen verschließbares, cylindrisches Schüttelgefäß aus Jenaer Glas von etwa 80 *ccm* Inhalt, das in eine Zentrifuge paßt, und verdünnt diese abgemessene Menge mit 22 *ccm* Wasser (bei Lutterwasseranalysen oder bei Nachläufen kann das Destillat gleich auf 14,3 Vol.-% eingestellt werden; dann sind 42 *ccm* davon zu entnehmen). Nun fügt man 20 *g* reines Ammoniumsulfat hinzu, verschließt das Gefäß und bringt das Ammoniumsulfat unter Schütteln und gelindem Erwärmen in Lösung. Man stellt das Gefäß auf 10 min in Wasser von 15° (± 0,5°), pipettiert 3 *ccm* α-Chlornaphthalin (gereinigt, Schering-Kahlbaum) hinzu und schüttelt etwa 200mal kräftig, wobei man das Gefäß zur Verhütung von Wärmeaufnahme mit einem Tuch umwickelt. Zuletzt zentrifugiert man kurze Zeit. Auf völlig gleiche Weise behandelt man 20 *ccm* Alkohol von 30 Vol.-% zur Bestimmung des Blindwertes. Zur refraktometrischen Messung kann man sowohl das Pulfrich-Refraktometer als auch das Abbé-Refraktometer benutzen. Ebenso kann auch das Eintauchrefraktometer von Zeiss mit dem einfachen Prisma XI, welches die größte Meßgenauigkeit zeigt, Verwendung finden. Man zieht die Chlornaphthalinschicht mit einer Pipette möglichst vollständig und frei von der wäßrig-alkoholischen Phase ab, temperiert im Refraktometergläschen in dem auf Zimmertemperatur eingestellten Trog und mißt wie üblich. Auch bei den anderen Refraktometern soll das Temperierwasser möglichst auf Zimmertemperatur eingestellt sein. Der Wert ($n_{\text{Blindwert}} - n_{\text{Cln.}} + \text{Fusel}$) ist vom Absolutwert der Temperatur praktisch unabhängig. Bei der Bestimmung des Blindwertes tritt eine Abnahme der Refraktion des reinen Chlornaphthalins von etwa 0,0060 Einheiten von n ein. Ein mit 0,2 Vol.-% Fuselöl versetzter 30%iger Alkohol zeigte eine weitere Abnahme der Refraktion um 0,0032 Einheiten von n. Demnach entspricht gegenüber dem Blindwert eine Abnahme von einer Einheit der vierten Dezimale im Abbé-Refraktometer einem Fuselölgehalt von 0,00625 Vol.-%, die Zunahme um eine Bogenminute im Pulfrich-Refraktometer (Prisma II b) einem Fuselölgehalt von 0,0055 Vol.-% und eine Zunahme von 0,1 Refraktometergrad im Eintauchrefraktometer mit Prisma XI einem Fuselölgehalt von 0,00187 Vol.-% in der 30%igen Lösung.

Da die Brechungsänderung in den in Betracht kommenden Konzentrationen als zum Fuselölgehalt linear verlaufend angenommen werden kann, braucht man die gemessene Brechungsdifferenz nur mit dem genannten, dem Meßgerät entsprechenden Faktor zu multiplizieren, um den Gehalt an Fuselöl in Vol.-% im Destillat zu erhalten. Nach der der Arbeit beigegebenen Tabelle ist das refraktometrische Verfahren besonders bei Verwendung des Eintauchrefraktometers genauer als das Verfahren von Röse; ferner ist es auch rascher und einfacher durchzuführen als das letztere. Bei sehr geringen Fuselölgehalten dagegen dürften die colorimetrischen Verfahren genauere Werte ergeben.

In einer Arbeit über Kirschwasser veröffentlichen H. Mohler und W. Hämmerle[1]) die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über die konstitutionellen und analytischen Eigenschaften des Kirschwasserbuketts.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 504 (1936).

Das Bukett des reinen Kirschwassers enthält danach freien und gebundenen Benzylalkohol und ein als „Wachs" bezeichnetes hochsiedendes Estergemisch. Es wird folgende Arbeitsvorschrift gegeben: Man versetzt 800 *ccm* Kirschwasser mit 1500 *ccm* Wasser und schüttelt die Mischung 1mal mit 400 *ccm* und 2mal mit 150 *ccm* Äther aus. Der Äther wird 2mal mit je 50 *ccm* 20%iger Natriumbisulfitlösung, 1mal mit Wasser, 2mal mit 50 *ccm* 5%iger Kalilauge durchgeschüttelt und 3mal mit 50 *ccm* Wasser gewaschen, dann mit frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknet und auf etwa 50 *ccm* abdestilliert. Den Rückstand trocknet man nochmals über Natriumsulfat, filtriert ihn und dunstet den Äther ab. Das erhaltene Rohbukett bringt man mit wenig Äther in ein Fraktionierkölbchen von etwa 10 *ccm* Inhalt und destilliert den größten Teil der höheren Alkohole im Wasserstrahlvakuum bei etwa 65° ab. Nach Wechseln der Vorlage destilliert man im Hochvakuum (0,01 *mm*) weiter und steigert dabei die Badtemperatur bis 150°.

Der erhaltene Rückstand ist das Kirschwachs, welches man teils zur Verseifung und teils zur Bestimmung des Jodverbrauchs verwenden kann. Das Destillat enthält die Bukettstoffe gemischt mit Benzylalkohol und einem kleinen Rest höherer Alkohole. Ein Teil davon (etwa 100 *mg*) dient zur Bestimmung des gesamten Benzylalkohols. Nachdem dieser gewogen ist, bringt man das Bukett in ein Kölbchen von 20 *ccm* mit angeschmolzenem Kühler und setzt die gleiche Menge 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, gelöst in etwa 5 *ccm* einer Mischung von gleichen Teilen Äther und Benzol, hinzu, fügt noch 2—3 *ccm* Pyridin zu und erhitzt 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad.

Das Estergemisch nimmt man in Äther auf, wäscht es mit 2 n-Salzsäure, dann mit 2 n-Kalilauge und schließlich gründlich mit Wasser. Hierauf trocknet man die ätherische Lösung über Natriumsulfat und verdampft den Äther. Der Rückstand besteht aus dem krystallisierten Estergemisch und dem Reinbukett. Letzteres wäscht man mit wasserfreiem Pentan heraus, spült die Lösung in ein Mikrofraktionierkölbchen und destilliert das Reinbukett nach Verdampfen des Pentans im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 130° ab. Das Destillat dient zur Mikroverseifung und zur Bestimmung des gebundenen Benzylalkohols.

Die Verseifung des Esters wurde nach einem Mikroverfahren ausgeführt, und zwar in Anlehnung an ein von M. **Furter**[1]) ausgearbeitetes Verfahren. Die Einwage des Esters geschah in kleinen Ampullen (Abb. 20). Zu ihrer Herstellung zieht man ein Reagensglas zu einem etwa 1 *mm* weiten Röhrchen aus, schmelzt dieses auf der einen Seite etwas zu und zieht es zu einem kleinen Glasstiel aus. Auf der anderen Seite zieht man eine feine Capillare aus und schmelzt diese ebenfalls zu. Die bauchigen Ausweitungen erhält man durch kurzes, rasches Drehen in der Mikroflamme. Vor dem Einfüllen bricht man die Spitze der Capillare ab und

Abb. 20.

[1]) **Unveröffentlicht.**

wägt die Ampulle. Hierauf erwärmt man sie über einer Mikroflamme und taucht die Spitze der Capillare schnell in die Flüssigkeit, die beim Erkalten aufgesaugt wird. Erhält man zu wenig Flüssigkeit, so bringt man die schon eingesaugte Menge durch vorsichtiges Zentrifugieren an das geschlossene Ende der Ampulle und wiederholt das Aufsaugen. Die gefüllte Ampulle wägt man und bringt sie in ein Verseifungskölbchen, bestehend aus einem 20 *ccm*-Rundkölbchen mit angeschliffenem Kühler. Die Einwage soll etwa 5—20 *mg* betragen. Zur Verseifung verwendet man eine alkoholische 0,5 n-Kalilauge. Man bringt die Lauge in eine gut gereinigte Wägepipette, wischt die Pipette in waagerechter Haltung ab und wägt sie nach genau 3 min (Stoppuhr). Dann führt man sie waagerecht ins Verseifungskölbchen ein, bläst sie mit einem Gummigebläse aus und streicht die Pipettenspitze im untersten Teil des Kühlers ab. Nach etwa 7 min (vom Beginn der Wägung an gerechnet) wägt man die leere Pipette zurück. In genau derselben Weise wird ein Leerversuch angesetzt.

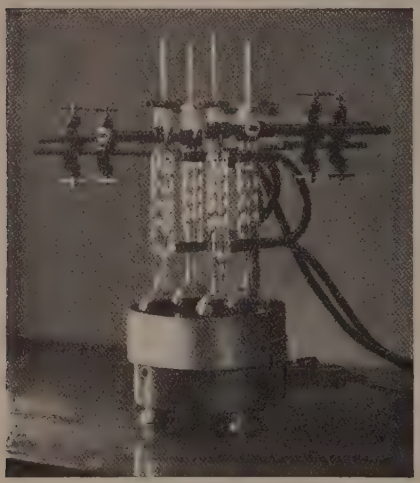


Abb. 21.

Hat man die Lauge in das Kölbchen gebracht, so zerdrückt man die Ampulle mit einem unten breit gedrückten Glasstab, der darauf so weit hochgezogen wird, daß sein unteres Ende gerade noch in das Kölbchen hineinreicht. In dieser Lage klemmt man ihn mit einem Quetschhahn fest. Die Kölbchen taucht man so tief in ein Paraffinbad, daß die Flüssigkeit im Kölbchen ein gleiches Niveau mit dem Paraffin hat. Man verseift etwa 12 Stdn. Die dazu verwendete Apparatur zeigt Abb. 21.

Zur Rücktitration der unverbrauchten Lauge dient eine 0,1 n-Salzsäure, die auf Soda eingestellt ist, und die man aus einer in 0,01 *ccm* eingeteilten Mikrobürette zugibt. Als Indikator benutzt man α-Naphtholphthalein. Man titriert in der Kälte und bringt den Inhalt des Kölbchens nach dem ersten Umschlag zum Kochen. Zeigt sich dabei noch Alkali, so kühlt man wieder ab und titriert weiter bis zum Umschlag. Der Endpunkt ist erreicht, wenn beim Aufkochen nur noch eine schwache Verfärbung nach Grün erfolgt, die beim Abkühlen wieder verschwindet.

Die Bestimmung des Benzylalkohols geschah durch Überführung in Benzoesäure und deren Titration mit Natronlauge. Zur Bestimmung des gesamten Benzylalkohols verseift man etwa 100 *mg* des bei der Isolierung des Wachses erhaltenen Destillats, in welchem neben dem Reinbukett

noch Spuren von höheren Alkoholen und freiem Benzylalkohol enthalten sind, 12 Stdn. mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge. Das Verseifungsprodukt äthert man alkalisch aus und bringt den Ätherrückstand in einen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Rückflußrohr. Dann setzt man 20 *ccm* 2%ige Kaliumpermanganatlösung und 3 *ccm* 10%ige Kalilauge hinzu und erhitzt 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Die Lösung kühlt man ab, bringt sie in einen Scheidetrichter, versetzt sie mit 5 *ccm* einer 20%igen Natriumbisulfitlösung, säuert mit Schwefelsäure an und äthert die Mischung 3mal aus. Der Äther wird mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, dann verdampft und der Rückstand in einen kleinen Porzellantiegel gebracht. Den Tiegel erhitzt man 2 Stdn. im Sandbad und fängt das Sublimat an einem gekühlten Reagensglas auf (Abb. 22); dann löst man es in Alkohol und titriert die Benzoesäure mit 0,02 n-Natronlauge. 2 *ccm* 0,02 n-Natronlauge = 2,44 *mg* Benzoesäure oder 0,07 *mg* Benzylalkohol. Auf diese Weise können noch 1,5 *mg* Benzoesäure bestimmt werden.

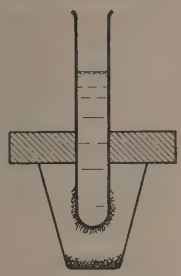


Abb. 22.

Den gebundenen Benzylalkohol bestimmt man wie oben gesagt im Reinbukett und berechnet den freien Benzylalkohol aus der Differenz zwischen dem gesamten und dem gebundenen. Im Wachs konnte kein gebundener Benzylalkohol gefunden werden. Ebenso wurde auch keine Benzoesäure gefunden, und zwar weder im Kirschwasser noch im Wachs und Reinbukett.

W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. F. Neumüller. W. M. Hartmann.

Heizwertbestimmung fester Brennstoffe. Ein vereinfachtes und genaues Verfahren zur Berechnung der Wärmeverluste bei Heizwertmessungen hat Helmut Moser[1]) angegeben. Für die Berechnung der Wärmeverluste bei Heizwertbestimmungen mit der calorimetrischen Bombe wird ein neues vereinfachtes Verfahren mitgeteilt, mit dem die Genauigkeit der Regnault-Pfaundlerschen Formel auf wesentlich einfacherem Weg erzielt wird. Die neue Gleichung für die Temperaturberichtigung c lautet wie folgt:

$$c = m \cdot \Delta_n - (\Delta_n - \Delta_v) \cdot F.$$

Darin bedeuten: m die Dauer des Hauptversuches in Minuten, Δ_n den mittleren Temperaturabfall für jede Minute des Nachversuchs, Δ_v den mittleren Temperaturabfall für jede Minute des Vorversuchs (bei steigender Temperatur wird Δ_v negativ). F wird berechnet nach der Formel:

$$F = m - \frac{1}{t_n - t_v}\left(\sum_1^{m-1} t + \frac{t_o + t_m}{2} - m \cdot t_v\right).$$

[1]) Physik. Ztschrft. **37**, 529 (1936).

Darin bedeuten: t_v die mittlere Temperatur des Vorversuches, t_n die mittlere Temperatur des Nachversuches, $\sum_{1}^{m-1} t$ die Summe der Temperaturen im Hauptversuch mit Ausnahme jedes ersten und letzten Temperaturwertes, t_o die erste Temperatur des Hauptversuches, t_m die letzte Temperatur des Hauptversuches.

Dieser Faktor F ist bei einem bestimmten Calorimeter im wesentlichen nur von der Geschwindigkeit abhängig, mit der die Verbrennung vonstatten geht. Diese bleibt bei einer gleichen Brennstoffart immer annähernd gleich, wodurch bei Serienanalysen eine wesentliche Erleichterung erzielt wird. Voraussetzung dabei ist nur, daß die Zündung stets zur Zeit t_o (Beginn des Hauptversuches) erfolgt und daß der Brennstoff immer unter gleichen Bedingungen (z. B. gleichem Sauerstoffdruck) verbrannt wird. Die Einhaltung einer gleich großen Einwage ist dagegen nicht erforderlich. Die Größe von F beträgt 1,0, wenn die größte Temperatursteigerung in der ersten Minute des Hauptversuches erfolgt, und 1,5 bei Erreichung dieses Höchstwertes in der zweiten Minute.

Den Einfluß der Temperaturkorrektur auf die Heizwertberechnung fester und flüssiger Brennstoffe hat H. H. Müller-Neuglück[1]) sorgfältig nachgeprüft. Es ergab sich, daß bei Anwendung der Formeln von Regnault-Pfaundler, von W. A. Roth[2]) und von W. Schultes und R. Nübel[3]) die Schwankungen im Heizwert nur geringfügig sind; die Unterschiede betragen höchstens 6 kcal/*kg* und liegen somit im Rahmen der Fehlergrenzen. Die unter Benutzung der Formel von H. Langbein[4]) errechneten Heizwerte liegen dagegen sämtlich wesentlich zu hoch und überschreiten die nach den neuesten Richtlinien für die technische Heizwertbestimmung bei Abnahme an Dampfkesseln zulässige Streugrenze von ± 20 kcal/*kg*. Die ersten drei Formeln erfüllen dagegen alle Voraussetzungen und ergeben unabhängig von der Zusammensetzung der Brennstoffe gut übereinstimmende Werte.

Die Probenahme und Heizwertbestimmung von festen Brennstoffen erfordert bei Leistungsversuchen, vor allem bei Abnahmeversuchen von Dampfkesseln, die denkbar größte Genauigkeit. Da die Bestimmungen des deutschen Normblattes DIN DVM 3716 (Heizwertbestimmung fester und flüssiger Brennstoffe) hierfür nicht ausreichend sind, mußten diese nach den Erfahrungen der letzten Jahre erweitert werden. (Außerdem ist eine Neufassung des Normblattes DIN DVM 3716 unter Mitarbeit des Referenten im Gang.) Der VDI hat daher kürzlich zusammen mit dem VDCh und dem DVM Anleitungen für die Probenahme und Untersuchung von festen Brennstoffen[5]) bei Abnahmeversuchen an Dampfkesseln herausgegeben, die im nachfolgenden auszugsweise wiedergegeben werden.

A. Probenahme. Die gewissenhafte und sachverständige Entnahme und Verarbeitung der Proben darf nicht untergeordneten Personen

[1]) Angew. Chem. **49**, 180 (1936). — [2]) Thermochemie (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 113 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 113 (1935). — [5]) Arch. f. Wärmewirtsch. **16**, 253 (1935).

überlassen werden. Sie ist unter Aufsicht und Leitung der für den Abnahmeversuch verantwortlichen Personen vorzunehmen, damit die vernunftgemäße Anwendung und Einhaltung dieser Anleitung gewährleistet wird. Die Probe soll das Verhältnis der einzelnen Korngrößen möglichst in genau der gleichen Weise wie der verfeuerte Brennstoff aufweisen. Da sich bei jeder Bewegung des Brennstoffes wie Einfüllen, Schütten, ja sogar bei der Entnahme einer kleinen Probenmenge die einzelnen Korngrößen zu entmischen trachten, sind alle Entmischungsmöglichkeiten sorgfältig zu beachten. Probenahme und Wägung des Brennstoffes gehören ihrem Wesen nach zusammen und sind daher örtlich und zeitlich zusammen vorzunehmen. Weiter ist es nötig, die ursprüngliche Feuchtigkeit des Brennstoffes zu erfassen. Jede Probenahme, Mischung oder Zerkleinerung kann unter Umständen einen Feuchtigkeitsverlust verursachen. In der Regel genügt die Ansammlung einer einzigen Durchschnittsprobe während des 8—10 Stunden dauernden Abnahmeversuchs. Eine besondere Entnahme von Feuchtigkeitsproben ist dann erforderlich, wenn die Hauptprobe von Hand aufgearbeitet wird, da bei dieser Art der Aufbereitung erfahrungsgemäß ein wesentlicher Wasserverlust entstehen kann. Ausgenommen sind z. B. lufttrockene Briketts aus Steinkohlen oder Braunkohlen oder andere etwa lufttrockene Brennstoffe. Die Untersuchung der Feuchtigkeitsproben im Laboratorium erfolgt nur auf ihren Wassergehalt. Aus den Wassergehalten der einzelnen Proben wird ein mittlerer Wassergehalt errechnet, wobei, wenn nötig, die zu einer Probe gehörige Brennstoffmenge berücksichtigt wird. Auf diesen mittleren Wassergehalt wird der Heizwert, der aus der Hauptprobe ermittelt wird, umgerechnet. Wird die Entnahme einer Siebprobe gewünscht, so darf durch die Aufbereitung des Probegutes bis zur Entnahme der Siebprobe keine Zerkleinerung des Kornes eintreten. Soll keine Siebprobe gezogen werden, so braucht diese Rücksicht nicht genommen zu werden. Das Probegut oder der Rest nach Entnahme der Siebprobe wird durcheinandergeschaufelt, wobei die groben Stücke gleichzeitig mit Stampfer oder Schaufel zerkleinert werden, bis die größte Korngröße nur noch etwa 12 *mm* beträgt. Die Zerkleinerung von jedem Viertel ist so weit zu treiben, daß die zwei größten Stücke, wenn sie reine Steine sind, den Wert der noch zu erfassenden Dezimale nicht mehr ändern, wenn sie zufällig beide in denselben Haufen geraten. Bei Kohlen, die große Mengen von kleinerer Körnung enthalten, wirft man zweckmäßig die ganze Probe durch ein Sieb von 10 *mm* Maschenweite, zerkleinert den Siebrückstand auf 10 *mm* und mischt ihn dann der durchgesiebten Menge wieder bei. Nachdem man sehr gut gemischt hat, breitet man wieder zu einem gleichmäßigen Haufen aus und teilt in vier Teile. Dann entnimmt man zwei gegenüberliegende Viertel. Den verbleibenden Rest mischt man wieder etwa 3 min lang gut durcheinander, breitet zu einem flachen Haufen aus, teilt wie vorhin und verwirft zwei andere Viertel. So verfährt man weiter, bis nur noch 25—35 *kg* Brennstoff vorhanden sind. Aus diesem Kohlenrest wird nach nochmaligem sorgfältigen Zerkleinern und Mischen die erforderliche Zahl von Büchsen mit je 2—3 *kg* Inhalt gefüllt, verschlossen und gewogen.

B. Arbeiten im Laboratorium. Zunächst werden die eingegangenen Probenbüchsen auf Unversehrtheit geprüft. Für die Wägung kann eine technische Waage benutzt werden, wenn ihre Genauigkeit laufend nachgeprüft wird und innerhalb der Versuchsfehlergrenze (0,6 *g* je 1 *kg*) liegt. Die Büchse wird sorgfältig entleert, und zwar restlos zu annähernd gleichen Teilen auf zwei oder drei ausgewogene Trockenbleche. Diese haben etwa 50×35 *cm* Grundfläche und Seitenwände von etwa 3 *cm* Höhe. Die Bleche mit der Kohle werden schnellstens gewogen. Die Kohle wird nun auf den Blechen ausgebreitet und zum Trocknen angesetzt. Dabei wird sie vor Staub und starkem Luftzug geschützt. Die Raumtemperatur darf nicht mehr als 30^0 C betragen. Die relative Luftfeuchtigkeit soll im Trocknungsraum und im Aufbereitungsraum gleich sein. Die Vortrocknung wird bei Steinkohle beendet, wenn zwischen zwei im Abstand von etwa 12 Stdn. vorgenommenen Wägungen kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Die Vortrocknung kann bei Braunkohle nach 72 Stdn. beendet werden. Der Gewichtsverlust der getrockneten Büchse und der vorgetrockneten Kohle ist die grobe Feuchtigkeit, die auf 100 *g* der eingewogenen Kohlenmenge bezogen wird. Die gesamte vorgetrocknete Probe wird auf etwa 1 *mm* Korngröße gemahlen. Besonders zu achten ist darauf, daß beim Mahlen keine Erwärmung des Probegutes eintritt. Die Probe wird dann gut vermischt, nach dem gleichen Verfahren wie oben beschrieben geteilt und verjüngt, bis eine Probe von etwa 750 *g* verbleibt. Die Probe wird mit einer geeigneten maschinellen Mahlvorrichtung oder im Achat- bezw. Porzellanmörser gemahlen, bis sie restlos durch ein Sieb von 900 Maschen auf 1 *qcm* geht (Prüfungssiebgewebe nach DIN 1171). Beim Arbeiten mit der Mühle ist ein genügend großer Anteil zum Ausspülen der Mühle zu benutzen und zu verwerfen. Nach nochmaliger Mischung werden etwa 250 *g* der feingemahlenen Probe in einer Probeflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt. Der Gesamtwassergehalt G wird berechnet aus der bei der Vortrocknung ermittelten groben Feuchtigkeit und dem Restwassergehalt der vorgetrockneten Probe.

$$G = a + b\,\frac{100 - a}{100}.$$

Darin bedeuten a die grobe Feuchtigkeit in % der zur Vortrocknung angesetzten Probe, b den Restwassergehalt in % der zur Restwasserbestimmung eingewogenen Probe. Für die Restwasserbestimmung nach dem Xylolverfahren verwendet man zweckmäßigerweise selbsttätig arbeitende Geräte mit Rückflußkühlung und entsprechenden Einrichtungen, um Xylol und Wasser aufzufangen. Das Meßgefäß darf keine gröbere Einteilung als 0,1 *ccm* haben. Die Ablesung von 0,1 *ccm* muß deutlich und einwandfrei möglich sein. Die Skala des Gerätes ist nachzuprüfen mit abgewogenen Wassermengen, die entsprechend dem Vorgang bei der Wasserbestimmung der Kohle überdestilliert werden. Auf diese Weise ist der größte mögliche Meßfehler auf 0,05 *ccm* einzuengen. Die Größe der Einwage richtet sich nach der zu erwartenden Wassermenge und ist so groß wie eben möglich zu wählen. Die Einwage (mindestens 50 *g*) wird in dem Rundkolben des

Gerätes mit etwa 100 *g* technischem, wassergesättigtem Xylol überschichtet und gut durchgeschüttelt. Der Kolben wird zuerst langsam, dann schneller erhitzt. Die Destillation ist beendet, wenn das Xylol klar abfließt. Es ist darauf zu achten, daß keine feinen Wassertröpfchen im Gerät hängen bleiben, anstatt in das Meßgefäß zu gelangen. Das Volumen der vom Xylol scharf abgesetzten Wassermenge wird nach Abkühlen auf etwa 20° C abgelesen, wobei die Eichberichtigung zu berücksichtigen ist.

C. Bestimmung des oberen Heizwertes im Calorimeter. Diese wird nach dem üblichen Verfahren durchgeführt. Für die Auswertung der Calorimetrierung gilt folgendes. Der obere Heizwert H des Brennstoffes bezw. der Wasserwert W_w werden nach der folgenden Formel berechnet:

$$H_o = \frac{W_w \,.\, (t_m + c - t_o) - b}{G}.$$

Es bedeuten: t_o die erste Temperatur des Hauptversuches, t_m die letzte Temperatur des Hauptversuches (die Fehler des Thermometers bei t_o und t_m sind schon berücksichtigt), G das Gewicht des Brennstoffes in *kg* (in Luft gewogen), c die Berichtigung für den Wärmeaustausch zwischen Calorimeter und Umgebung, b die Summe mehrerer Berichtigungen.

Die Berichtigung c kann nach der Formel von Schultes und Nübel berechnet werden:

$$c = -m\delta_v - (\delta_n - \delta_v)\left(\frac{1}{2} + \frac{\overset{m-1}{\Sigma}(t - t_o)}{t_m - t_o}\right).$$

Darin bedeuten: m die Anzahl der Intervalle im Hauptversuch, o—m den Zeiger beim Hauptversuch, also t_o die Anfangstemperatur beim Hauptversuch, t_m die Endtemperatur beim Hauptversuch, δ_v die mittlere Temperaturänderung zwischen zwei Ablesungen des Vorversuches und δ_n die mittlere Temperaturänderung zwischen zwei Ablesungen des Nachversuches, t_v die Mitteltemperatur im Gesamtintervall beim Vorversuch, t_n die Mitteltemperatur im Gesamtintervall beim Nachversuch.

Die Berichtigung b setzt sich aus folgenden Wärmemengen zusammen: 1. Wärmemenge b_D, die durch Verbrennung des Zündfadens, Zünddrahtes oder eines Hilfsstoffes entwickelt wird. 2. Wärmemenge b_N, die dadurch frei wird, daß der im Sauerstoff und Brennstoff enthaltene Stickstoff zum Teil zu Salpetersäure (HNO_3 aq.) in Lösung verbrennt. Für 1 *g* Salpetersäure sind 0,235 kcal in Ansatz zu bringen. 3. Wärmemenge b_S, die bei der Bildung von Schwefeltrioxyd in Lösung aus Schwefeldioxyd entsteht. Diese Wärme beträgt 0,737 kcal für 1 *g* Schwefelsäure (H_2SO_4) oder 2,255 kcal für 1 *g* Schwefel.

Die Berichtigung wird wie folgt berechnet: $b = b_D + b_N + b_S$.

Der untere Heizwert ist wie folgt zu berechnen:

$$H_{uH} = H_o \text{ (Bombe)} \,.\, \frac{100 - W \text{ (Vortr.)}}{100} - 5{,}85\Big|W \text{ (Vortr.)} + W \text{ (Elem. anal.)} \,.\, \frac{100 - W \text{ (Vortr.)}}{100}\Big|.$$

Es bedeuten: H_{uH} den unteren Heizwert der Hauptprobe (von einer Probebüchse), H_o den in der Calorimeterbombe ermittelten oberen Heizwert der analysenfertigen Probe (Mittelwert der zwei Calorimetrierungen von einer Büchse), W (Elem. anal.) das bei der Elementaranalyse aufgefangene Verbrennungswasser, das zum Teil von der Restfeuchtigkeit der vorgetrockneten Probe und zum Teil von der Verbrennung des Wasserstoffes herrührt, in % der Einwage, W (Vortr.) das bei der Vortrocknung gefundene Wasser (grobe Feuchtigkeit) in % der Rohkohle (von einer Büchse).

Es ist für jede der n Büchsen der untere Heizwert zu berechnen und dann der Mittelwert H_{uH} zu bilden.

Für die Umrechnung auf die Feuchtigkeitsproben wird von sämtlichen Proben der Mittelwert des Gesamtwassergehaltes gebildet, und es wird der Mittelwert des Gesamtwassergehaltes für die n Büchsen der Hauptprobe gebildet. Der untere Heizwert wird dann wie folgt berechnet:

$$H_u = \left(H_{uH} - 585\,\frac{W_f - W_h}{100 - W_f}\right) \cdot \frac{100 - W_f}{100 - W_h}.$$

In dieser Gleichung entspricht: H_u dem unteren Heizwert des verfeuerten Brennstoffes, H_{uH} dem mittleren unteren Heizwert der Hauptprobe, W_h dem durchschnittlichen Gesamtwassergehalt der Hauptprobe in %, W_f dem durchschnittlichen Gesamtwassergehalt der Feuchtigkeitsproben in %; 585 ist die Verdampfungswärme des Wassers bei 20^0 C.

Die Umrechnung erfolgt nur, wenn W_f um mindestens die Meßgenauigkeit größer ist als W_h. Sonst ist der Wert H_{uH} als der genauere anzusehen. Bezüglich des Meßspielraums ist jedoch so vorzugehen, als ob die Umrechnung erfolgt sei. H. Brückner.

Kohlenuntersuchungsmethoden. Die Fragen der Probenahme und Probenehmer hat P. Rzezacz[1]) erörtert. Bei der Probenahme muß hauptsächlich Rücksicht auf die Entmischung genommen werden. Dies erfordert das Auffangen einer wirklichen Querschnittsprobe. Die selbsttätigen Probenehmer erfüllen diesen Zweck nur teilweise; es gibt aber geeignete Geräte, die sich auch in einfacher Weise bedienen lassen. Für die Einengung der Proben wird an Stelle der Handviertelung, die viel Zeit beansprucht, die Verwendung bewährter mechanischer Einrichtungen empfohlen. Zum Schluß wird an Hand eines Stammbaumes ein Verfahren vorgeschlagen, das bei der Vergebung von Aufbereitungsanlagen und im Wäschebetrieb selbst die Probenahme einheitlich regelt.

Der Unterausschuß für die Untersuchung fester Brennstoffe des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute hat bei einer Nachprüfung der Aschebestimmung von Steinkohlen bei Änderung der Veraschungstemperatur zwischen 500 und 1000^0 unter Berücksichtigung der Aschezusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen und der Ermittlung des wahren Aschegehaltes nach einer Mitteilung von C. Holthaus[2]) folgendes festgestellt: Je nach der Asche-

[1]) Glückauf **71**, 701 (1935). — [2]) Bericht Nr. 110 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute; durch Arch. f. Eisenhüttenwesen **9**, 369 (1935/36).

menge und der Aschezusammensetzung liegt die beste Veraschungstemperatur teils unterhalb, teils oberhalb von 700°. Auf Grund von Vergleichsversuchen, die in sechs verschiedenen Laboratorien durchgeführt worden sind, wird daher vorgeschlagen, die Aschebestimmung in Steinkohlen bei 750° vorzunehmen. Quantitative Untersuchungen über die Beeinflussung der Aschezusammensetzung von der Veraschungstemperatur ergaben, daß mit Erhöhung der letzteren vor allem die Carbonate und die Sulfate zersetzt werden, während der Gehalt an Eisen und an allen übrigen Bestandteilen nahezu unverändert bleibt. Für die Ermittlung des wahren Aschegehaltes eignet sich vor allem die Methode von G. Thiessen durch Errechnung des Mineralgehaltes aus der Ascheanalyse; ebenso sind auch andere Näherungsformeln mit gewissem Vorbehalt brauchbar. Es zeigte sich hierbei, daß der wahre Aschegehalt nicht unwesentlich höher liegt als der Glührückstand. So betrug beispielsweise bei einem Glührückstand von 4,79, 11,25, 9,57 und 24,44 der wahre Aschegehalt 5,62, 12,80, 11,27 und 28,84%.

Die gleichzeitige Bestimmung des Asche- und Schwefelgehaltes in Kohle ist nach einer Mitteilung von J. S. Chotinski und W. J. Bogomolow[1]) durch Verbrennung der Kohle in einem feuchten Sauerstoffstrom bei möglichst tiefer Temperatur möglich. In der Asche verbleiben im allgemeinen nur geringe Anteile des Schwefels, und zwar als Sulfat, die aus der Asche herausgelöst werden können. Als Absorptionslösung für das gebildete Schwefeldioxyd hat sich eine Hypochloritlösung bewährt. Die Bestimmung der Schwefelsäure wird am besten auf gewichtsanalytischem Wege durchgeführt.

Eine Nachprüfung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohle und Koks durch B. G. Šimek, J. Ludmila und B. Štanclová[2]) ergab folgendes: Die höchsten und daher auch wahrscheinlich richtigsten Werte werden nach der Methode von S. W. Parr[3]) durch Verbrennung in der Bombe unter Druck mit Sauerstoff erhalten. Diese Methode besitzt ferner den Vorteil der schnellsten Durchführbarkeit. Bei der Bestimmung des Gesamtschwefels nach Eschka werden auch befriedigende, jedoch etwas niedrigere Werte erhalten. Voraussetzung hierfür ist, daß bei der Durchführung dieser Methode die Kohle mit einer genügend hohen Schicht Eschka-Mischung bedeckt wird.

Für die Schnellbestimmung des Schwefelgehaltes in Kohle und Koks hat M. P. Perederi[4]) an Stelle der Eschka-Methode die direkte Verbrennung der Brennstoffprobe von 1 *g* im Sauerstoffstrom empfohlen. Diese erfolgt nach Zündung mit einem mit Methanol getränkten Wattebausch im Sauerstoffstrom unter einer Glasglocke, worauf die Verbrennungsabgase durch neutrale Wasserstoffsuperoxydlösung aus-

[1]) Ukrain. chem. Journ. (russ.) **8**, 386 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2000 (1935). – [2]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **2**, 52 (1935). — [3]) The Analysis of Fuel, Gas, Water and Lubricants, 3. Aufl., S. 171 (1922). — [4]) Koks u. Chem. (russ.) **4**, Nr. 3, 64 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2000 (1935).

gewaschen werden. Die Absorptionslösung kann nach Beendigung des Versuchs direkt mit n-Natronlauge titriert werden (Schwefelgehalt der Probe = Verbrauch in *ccm* Lauge × 0,0016). Die Durchführung einer Bestimmung soll einen Zeitaufwand von nur 15—20 min erfordern; die Ergebnisse sollen mit denen nach der Eschka-Methode auf 0,03% übereinstimmen.

Für die Abtrennung von Pflanzenrückständen vom Durit ist die auswählende Wirkung von Oxydationslösungen nach Untersuchungen von J. C. Macrae und A. M. Wandless[1]) weniger geeignet als das mechanische Verfahren. Die Kohle wird zunächst in einem besonders gebauten Vakuumzerkleinerer fein gemahlen und das Mahlgut durch Schlämmen mit Wasser in Stoffgruppen verschiedener Dichte zerlegt. Hinsichtlich des Versuchsgerätes und der erzielten Ergebnisse kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Die Lösungsmittelextraktion von Steinkohle als ein Mittel zur Entdeckung einer teilweisen Oxydation, die durch Alterung an Luft bei gewöhnlicher Temperatur vonstatten gegangen ist, hat J. Mendelsohn[2]) angewendet. Die Ausbeuten an Extraktstoffen aus einer voroxydierten Kohle stimmen nicht mehr mit denen der ursprünglichen Kohle überein. Dies konnte auf eine Oxydation des Extraktionsrückstandes zurückgeführt werden.

Für die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Koksen hat I. J. Lane[3]) die Anwendung folgender Methode empfohlen. 3,5 *g* Koks der Korngröße $< 0{,}2$ *mm* werden in einem Quarzglasrohr mit zugeschmolzenem Boden von 1,8 *cm* Durchmesser und 20 *cm* Länge in einem gasgeheizten Ofen $4^1/_3$ Stdn. lang auf 1100° erhitzt. Kurz unterhalb des oberen, mit einem Gummistopfen verschlossenen kalten Endes des Rohres befindet sich ein seitlicher Abzweig, der zu einer daneben angeordneten Bürette von 500 *ccm* Fassungsvermögen führt. Nach Einfüllen des Kokses wird das Rohr evakuiert, mit sauerstoffreiem Stickstoff gefüllt und die Entgasung vorgenommen. Daraufhin läßt man das Gerät nach Herausnahme aus dem Ofen auf Zimmertemperatur abkühlen und bestimmt das abgespaltene Gasvolumen unter Umrechnung auf Normalbedingungen. Dieses Restgas wird analysiert, aus der Zusammensetzung der Heizwert errechnet, und die flüchtigen Bestandteile werden als Produkt von Gasheizwert und Gasvolumen je Gewichtseinheit Koks angegeben.

Bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Anthraziten hat M. P. Lonskaja[4]) vorgeschlagen, die Brennstoffprobe vor der Verkokung mit Petroleum zu benetzen.

Für die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Kohle haben J. Pfanhauser und C. Fijalkowski[5]) die amerikanische Methode

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 15 T (1936). — [2]) Journ. Fuel Soc. Japan **13**, 186 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1064 (1934). — [3]) Gas World **104**, 380 (1936). — [4]) Chem. festen Brennstoffe (russ.) **5**, 690 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3467 (1935). — [5]) Przemysl Chem. **17**, 271 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105** I, 3541 (1934).

mit der von J. Dolinski verglichen. Da bei der letzteren der Tiegel mit einem Schamottemantel umgeben ist und dadurch gleichmäßiger erhitzt wird, ist der Verkokungsrückstand bei backenden Kohlen um etwa 1,5%, bei nichtkokenden Kohlen um etwa 0,9% höher als bei der amerikanischen Methode. Ein weiterer Vorteil der Dolinskischen Methode ist es, daß die Versuchsdurchführung dem wirklichen Verkokungsvorgang im Ofen eher entspricht.

Für die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Braunkohle und in Schwelkoks hat M. D. Shukowskaja[1]) folgende Methoden empfohlen:

Braunkohle. Die mit der Calorimeterpresse brikettierte 1 *g*-Probe wird im Platintiegel (25 *ccm* Inhalt, 25 *cm* Höhe, 32 *mm* oberer und 22 *mm* unterer Durchmesser) auf einem Platindreieck zuerst vorsichtig von allen Seiten 5 min lang vorgewärmt; es soll dabei die Erhitzung auf dunkle Rotglut und die Bildung von flüchtigen Bestandteilen vermieden werden. Die Verkokung erfolgt weiter in einem zugedeckten Tiegel mit einem genormten Spiritusbrenner (Brennerabstand 8 *cm*, Flammenhöhe 18 *cm*). Die Verkokung ist zu Ende, wenn keine Flammenzungen am Deckelrand mehr erkannt werden. Der Tiegel wird im Exsiccator abgekühlt und dann gewogen.

Schwelkoks. Eine 1 *g*-Probe wird mit 5 *g* Quarzsand von bestimmter Korngröße gemischt und im Standardtiegel direkt mit voller Flamme erhitzt (Dauer 3 min). Beide Brennstoffe ergaben auch nach der Methode des Kerosinzusatzes (0,7—0,9 *ccm*/1 *g* Kohle) in Reihenversuchen gut übereinstimmende Werte.

Für die Elementaranalyse von Koks kann nach B. G. Šimek und F. Coufalik[2]) die allgemein verwendete Methode von J. Liebig auch durch die von M. Dennstedt[3]) ersetzt werden, die schneller in der Durchführung und einfacher in der Apparatur ist.

Über die Bestimmung des Stickstoffs in Kohlen nach der Kjeldahl-Methode unter Anwendung von Selen als Katalysator hat H. E. Crossley[4]) in Fortführung früherer Untersuchungen[5]) weiter berichtet.

Hierbei sind besonders die Einflüsse von Temperatur, Feuchtigkeit und Versuchsdauer beachtet worden. Ein Ausgangsgemisch von 1 *g* Kohle, 20 *g* Kaliumsulfat, 0,2 *g* Selen und 30 *ccm* konz. Schwefelsäure hat sich hierbei als besonders günstig erwiesen, so daß bei guten Ergebnissen eine Erhitzungszeit von 1 Stde. im wesentlichen kaum überschritten werden mußte.

Analysen und Erweichungstemperaturen von Kohlenaschen haben D. J. Jones und E. L. Buller[6]) mitgeteilt.

[1]) Ber. Allruss. wärmetechn. Inst. (russ.) 1935, Nr. 6, S. 27; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 252 (1936). — [2]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **2**, 57 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **41**, 525 (1902); **45**, 57 (1906); **46**, 453 (1907); **48**, 312 (1909); **50**, 191 647 (1911). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 367 T (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 381 (1933). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 25 (1936).

Der Erweichungspunkt der Aschen wird im wesentlichen durch den Gehalt an Kieselsäure und Tonerde bestimmt, deren Mengen etwa 55—56% bezw. 31—38% betragen. Die alkalischen Bestandteile wie Eisenoxyd, Alkalien und Erdalkalien wirken erniedrigend auf den Erweichungspunkt der Aschen. Es wird weiter eine Überschlagsmethode zur Ermittlung des Erweichungspunktes aus der Analyse mitgeteilt. Aus dem Verhältnis von Kieselsäure zu Tonerde wird aus einem Diagramm ein Erweichungspunkt entnommen, wie er erhalten würde, wenn die Asche nur diese beiden Stoffe enthielte. Weiter wird, um den Einfluß von Eisenoxyd, Alkalien und Erdalkalien auf den Erweichungspunkt der Aschen berücksichtigen zu können, eine Kurve mitgeteilt, aus der zu entnehmen ist, um wie viel der Erweichungspunkt durch einen gegebenen Gehalt an alkalischen Bestandteilen (der Summe von Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O und K_2O) erniedrigt wird. Aus der Differenz der beiden so abgeleiteten Werte ergibt sich dann der Erweichungspunkt der vorliegenden Asche. Die Neigung zur Klinkerbildung einer Asche wird am stärksten von ihrem Eisengehalt beeinflußt. Wird die Feuerung mit stark oxydierender Flamme betrieben, so wird der Pyrit als der wesentlichste eisenhaltige Bestandteil der Kohle zu Eisenoxyd verbrannt, das mit den Silicaten hochschmelzende Verbindungen eingeht, während bei stärker reduzierender Flamme Eisenoxydul gebildet wird, das wiederum zur Bildung von Silicaten mit tieferliegendem Erweichungspunkt Anlaß gibt. Bei noch stärker reduzierender Flamme werden die Eisenoxyde zu metallischem Eisen reduziert; dieses erniedrigt dann den Erweichungspunkt der Aluminiumsilicate nicht mehr. Eine Reihe von Versuchen an amerikanischen und europäischen Anthraziten ergab eine gute Bestätigung für die Brauchbarkeit des Erweichungsindex (Verhältnis $Al_2O_3 + SiO_2$ zu $Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O$) für die Beurteilung der Aschen von Anthraziten hinsichtlich ihrer Neigung zum Verschlacken.

Für die Bestimmung des Schmelzpunktes von Steinkohlenasche hat H. A. J. Pieters[1]) einen Ofen und eine Arbeitsweise folgender Art beschrieben: Die Asche wird zu Kegeln geformt und in einem feuchten Wasserstoffstrom nach Art der Segerkegel erhitzt, bis die Kegelspitze gerade die Unterlage berührt.

Vergleichende Untersuchungen über die Eignung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Aschenschmelzpunkte durch B. G. Šimek, F. Coufalik und Z. Beránek[2]) hatten folgendes Ergebnis: Um laboratoriumsmäßig die Neigung der Brennstoffe zur Schlackenbildung beobachten zu können, wird am zweckmäßigsten der gekörnte Brennstoff isotherm, d. h. durch eine endotherme Reaktion mit Kohlensäure bei konstanter stufenweise erhöhter Temperatur, verbrannt und die Beschaffenheit der Asche beobachtet. Die Temperatursteigerung bei den einzelnen Versuchen, während deren jeweils die ganze Füllung verbrannt wird, erfolgt so lange, bis die Asche vollständig geschmolzen ist. Die einzelnen Stufen sind hierbei folgende: schmilzt noch nicht, sintert, schmilzt teilweise, schmilzt vollständig.

[1]) Chem. Weekbl. **33**, 519 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3616 (1936). — [2]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **2**, 34 (1935).

Die erhaltenen Versuchsergebnisse stimmen gut überein mit denen nach der Methode von K. Bunte und K. Baum[1]) in der Ausführungsform von W. Reerink, sowie mit denen der Methode von M. Dolch[2]), wenn bei der letzteren das Thermoelement von allen Seiten gleichmäßig erhitzt wird.

Die Möglichkeiten einer Bestimmung des Raumgewichtes anstehender Braunkohle hat E. Wölk[3]) untersucht. Als gangbar erwies sich dabei der Weg der Ermittlung des durchschnittlichen Raumgewichtes der einzelnen das Flöz aufbauenden Horizonte. In diesen hängt das Raumgewicht ab vom Holzgehalt der Kohle und von der Art der Lagerung der Kohle im Flöz, die vor allem vom Druck der darüber lagernden Massen bestimmt wird. Im einzelnen werden ferner die zweckmäßigsten Berechnungsformeln mitgeteilt.

Ein Verfahren zur Prüfung der spezifischen Festigkeit von Kohlen und Koksen haben B. G. Šimek, J. Pulkrábek und F. Coufalik[4]) ausgearbeitet.

Bei diesem wird ein Schnitt durch die Kohle senkrecht oder parallel zu den Schichten einem Strahl von Stahlsand ausgesetzt, der in einem besonderen Apparat mit Preßluft gegen die Prüffläche geschleudert wird. Die Gewichtsabnahme des Kohleprüfkörpers infolge des Abriebs wird durch Wägung bestimmt. Daraus wird auf Grund einer indirekten jedoch linearen Abhängigkeit auf die spezifische Festigkeit der Kohle geschlossen. Die subjektive Betrachtung der abgeriebenen Prüffläche (Abbildungen in der Originalarbeit) ist ein wertvolles Hilfsmittel für das Studium der Kohlenstruktur. Im einzelnen wurde ferner der Einfluß der verschiedenen Arbeitsbedingungen auf das Ergebnis der Messungen untersucht und besprochen, so daß eine einheitliche Durchführung der Messung vorgeschlagen werden konnte, die die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten soll. Insbesondere wurden die Bedeutung der Auswahl und Vorbereitung des Kohlemusters und die Abhängigkeit von dem Druck der Preßluft, Art und Korngröße des Sandes, Durchmesser der Blende des Sandstrahlgebläses und schließlich der Einfluß der Zeitdauer des Abriebs auf die Meßergebnisse festgestellt.

Die wissenschaftlichen Methoden der Kohlenforschung hat B. G. Šimek[5]) in einem Vortrag zusammengestellt und besprochen. Es kann auf die Originalarbeit hingewiesen werden. H. Brückner.

Teer, Pech, Asphalt. Für die Bestimmung der Hartasphalte, Weichasphalte, Asphaltharze und der raffinierten öligen Anteile einschließlich Paraffin hat W. Maass[6]) folgende Methode vorgeschlagen: Zuerst werden die Hartasphalte mit Normalbenzin ausgefällt. Hierauf fällt man die Weichasphalte mit einem Alkohol-Äther-Gemisch

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 476 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 238 (1933). — [3]) Braunkohle **35**, 650, 664 (1936). — [4]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **2**, 194 (1935). — [5]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **2**, 168 (1935). — [6]) World. Petrol. Congr. 1933. Proc. **2**, 557 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2779 (1934).

(1:2) und absorbiert sodann die Asphaltharze mit Bleicherde oder fettfreier Knochenkohle. Die öligen Anteile einschließlich Paraffin extrahiert man mit Normalbenzin. Der vom Verfasser für die Bestimmung vorgeschlagene Twisselmannsche Extraktionsapparat[1]) gewährleistet eine automatische Rückgewinnung des Lösungsmittels und ist gleichzeitig mit einem eigens konstruierten, automatisch arbeitenden Apparat verbunden, der zur Absorption der Asphaltharze mittels Bleicherde bezw. Kohle dient.

Über die Wirkung von Paraffin in Asphaltbitumen und seine Bestimmung haben W. H. Thomas und H. E. Tester[2]) berichtet. Die nach verschiedenen Methoden ermittelten Paraffingehalte in Asphaltbitumen ergeben eine gute Übereinstimmung. Maßgebend für die Beurteilung eines aus paraffinhaltigen Ölen gewonnenen Asphaltbitumens ist der Gehalt an sogenanntem „Weichasphalt". Die Paraffinbestimmung kann nach zwei Methoden ausgeführt werden: 1. Durch Destillation bei gewöhnlichem Druck und Fällung des Paraffins in dem Destillat mit geeigneten Lösungsmitteln bei niederer Temperatur. 2. Durch Sulfurierung oder durch Behandlung mit einem Fällungsmittel zur Entfernung der bituminösen Bestandteile und Bestimmung des Paraffins wie unter 1. Nach Ansicht der Verfasser gibt die zweite Methode weniger befriedigende Resultate. Bei Methode 1 ist zu berücksichtigen, daß durch die Destillation eine gewisse Crackung des Paraffins stattfindet. Die Verfasser haben daher den Zersetzungsgrad von Paraffin bei der Destillation bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und die Resultate bei der Errechnung des wahren Paraffingehaltes zugrunde gelegt.

In einem Bericht über die Bestimmung der Lagerbeständigkeit von Straßenbauemulsionen weist K. Neubronner[3]) darauf hin, daß der Zentrifugiermethode von Meunier und Mathieu nur orientierende Bedeutung zukommt.

Die Frage: Welche Irrtümer enthalten die bisherigen Angaben über Asphalt- und Teereigenschaften und wie werden sie in Zukunft vermieden? hat H. Lenhard[4]) dahin beantwortet, daß seiner Meinung nach bei der Beurteilung eines bituminösen Bindemittels nach der Methode Hoepfner-Metzger jede Fehlerquelle ausgeschlossen ist. Nach dem Gesetz von Hoepfner-Metzger nimmt die Viscosität (Kohäsion) irgendeines bituminösen Stoffes bei Wärmezufuhr stetig zu. Sämtliche Viscositätskennzahlen des untersuchten Teeres oder Asphaltes müssen daher auf ein- und derselben Kennlinie liegen. Es genügen somit zwei Viscositätsmessungen, um die Kennlinie festzulegen und danach den sogenannten „Hoepfner- oder Steifheitsgrad" zu errechnen.

Eine vergleichende Darstellung der Viscosität von Straßenteer und Bitumen hat H. Lenhard[5]) veröffentlicht. Der

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **65**, 417 (1924/25). — [2]) World. Petrol. Congr. 1933. Proc. **2**, 547 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1880 (1934). — [3]) Bitumen **4**, 128 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2780 (1934). — [4]) Asphalt u. Teer **34**, 254 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3073 (1934). — [5]) Asphalt u. Teer **34**, 688 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3073 (1934).

Verfasser hat eine große Anzahl deutscher Straßenteere und Bitumina sowie auch ausländische Teere hinsichtlich ihrer Viscosität untersucht und die Resultate übersichtlich geordnet. Die Untersuchung erstreckt sich sowohl auf die weichsten Teere als auch auf die härtesten Bitumina. Im Original wurde das Verfahren eingehend beschrieben und die praktische Nutzanwendung an einigen Beispielen erläutert.

F. Neumüller.

Die Bestimmung des Gesamtgehalts von Pflanzenteilen an Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium läßt sich nach F. Terlikowski und S. Sozański[1]) auch ohne vorherige Veraschung durch Extraktion der frischen Proben mit n-Salzsäure ausführen. Als wichtige Vorbedingung zur Erreichung dieses Ziels war eine genügende Zerkleinerung des getrockneten Pflanzenmaterials nötig durch Zermahlung der Substanzen, wie Körner, Stroh oder Wurzeln in einer Kreuzschlagmühle. Die nach der Salzsäure-Auslaugmethode erhaltenen Werte lagen durchweg eine Kleinigkeit über den nach der Veraschungsmethode erzielten.

W. M. Hartmann.

Bestimmung von Phosphor und Phosphorsäure. Als bestes Verfahren zur Phosphorbestimmung in Kohle und Koks bezeichnen G. I. Deschalit, N. M. Prosswirina und A. B. Gurewitsch[2]) das Verfahren mit o-Oxychinolin. 1 *g* Substanz wird mit 3 *g* Calciumcarbonat im Porzellantiegel verascht. Die Asche wird mit 35 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und 25 *ccm* Wasser ausgezogen und filtriert. Das Filtrat wird mit 10 *ccm* der gleichen Salzsäure, 30 *ccm* Ammonmolybdat- und 20 *ccm* Oxychinolinlösung versetzt und 30 min auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen filtriert man, wäscht den Niederschlag aus und löst ihn mit 20 *ccm* Alkohol und 20 *ccm* Salzsäure (D 1,19) wieder auf. Die Lösung wird mit Wasser auf 150—200 *ccm* verdünnt und das freie Oxychinolin mit einer 0,1 n-Kaliumbromat-bromidlösung titriert. Das überschüssige Bromat wird nach Zusatz von Kaliumjodid mit Thiosulfat zurücktitriert.

M. F. Sagorski[3]) bestimmt bei Feldversuchen die Phosphorsäure von Rohphosphaten auf colorimetrischem Wege, indem der aus dem salzsauren Auszug durch Fällung mit Molybdänlösung erhaltene Niederschlag mittels Hydrochinons reduziert wird. Diese Lösungen behandelt man dann mit Alkali und colorimetriert die entstandene Bläuung.

W. M. Hartmann.

Arsen. Den Gutzeitschen Arsennachweis in der Fassung des fünften englischen Arzneibuches[4]) benutzt Karl Uhl[5]) zur serienmäßigen Bestimmung kleinster Mengen von Arsen. Die Vorrichtung besteht aus einem kleinen Entwicklungsgefäß, auf dem ein Stopfen mit einem Glasrohr sitzt. Das untere Ende des Glasröhrchens ist offen, über der Flüssigkeitsoberfläche ist ein Loch in dasselbe einge-

[1]) Ztschrft. f. Bodenkunde u. Pflanzenernährung **2** (47), 252 (1937). — [2]) Chem. festen Brennstoffe (russ.) **7**, 243 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1064 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1039 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2242 (1937). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **58**, 568 (1919). — [5]) Angew. Chem. **50**, 164 (1937).

blasen, durch welches die Gase austreten. Zum Abfangen von Schwefelwasserstoff dient trocknes Bleiacetatpapier. Das obere Ende des Röhrchens wird mit einem Papierhütchen verschlossen, das mit Quecksilberchlorid oder besser noch mit Mercuribromid getränkt ist. Je nach der Menge des entwickelten Arsenwasserstoffs färbt sich dieses Hütchen bis zu etwa 5 γ As grünstichig gelb, bei größeren Mengen bräunlich bis braunrot. Der obere Rand der Röhrchen muß umgebördelt und plangeschliffen sein. Die lichte Weite dieses Randschliffes muß bei allen verwendeten Röhrchen gleich sein. Das Quecksilberpapier wird mittels eines Gummirings auf das Röhrchen festgeklemmt. Die Entwicklerfläschchen sind samt Röhrchen vor der ersten Benutzung nochmals blind mit Zink und Schwefelsäure zu beschicken, um Arsenspuren aus Glas und Gummistopfen zu entfernen. An Reagenzien wird granuliertes arsenfreies Zink benutzt, das bei gleicher Gewichtsmenge eine größere Oberfläche bietet als in Form von Stangen. Der Zusatz eines Katalysators ist nicht erforderlich. Zur Wasserstoffentwicklung wird Schwefelsäure (1:7) benutzt. Sie ist leichter arsenfrei zu erhalten und gibt eine gleichmäßigere Wasserstoffentwicklung als Salzsäure. Bleiacetatpapier wird durch Tränken von 10 *cm* breitem glatten Filtrierpapier mit einer 10%igen Bleiacetatlösung und darauffolgendes Trocknen hergestellt. Zum Quecksilberreagenspapier eignet sich ein weiches, nicht zu dickes Filtrierpapier (Nr. 598 von Schleicher & Schüll). Man zieht davon Blätter von etwa 10×10 *cm* durch eine alkoholische 5%ige Mercuribromidlösung und hängt sie sofort zum Trocknen in einem nicht zu hellen, trockenen Raum auf. Zum Gebrauch schneidet man die Blätter in Streifen von 2 *cm* unter Verwerfung des untersten Streifens und zerschneidet die Streifen dann weiter in 2×2 *cm* große Stückchen, die man in einer braunen Glasflasche aufbewahrt. So hergestelltes Reagenspapier gibt bereits mit 1 γ Arsen eine deutliche Gelbfärbung, wogegen Mercurichloridpapier bei 1 γ As noch keine einwandfreie Färbung erkennen läßt. Das Chlorid ist um etwa 2 γ As unempfindlicher als das Bromid. Eine Reihe von Flecken, die aus 1—12 γ As hergestellt sind, zeigt deutlich unterscheidbare Abstufung in der Farbstärke. Goldchlorid ist noch merklich empfindlicher als Mercuribromid. Es gibt mit Arsenwasserstoff kräftige blauviolette Färbungen, die aber nur unter 0,5 γ As einigermaßen proportional abgestuft sind. Diese größere Empfindlichkeit wird aber wieder durch die Ungenauigkeit entsprechend kleinerer Einwagen beim Messen oder Wägen bezw. geringere Durchschnittsqualität ausgeglichen. Proben, die das Arsen nicht in mit nascierendem Wasserstoff leicht reagierbarer Form enthalten, müssen eine entsprechende Vorbehandlung erfahren nach G. Lockemann[1]) oder R. Fresenius-L. v. Babo[2]). Von festen Stoffen, die einer besonderen Vorbehandlung nicht bedürfen, macht man am besten eine größere Lösung und nimmt zur Analyse den passenden Teil davon. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das Arsen

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 416 (1908); vergl. diese Ztschrft. **45**, 767 (1906). — [2]) Ann. der Chem. **49**, 287 (1844); siehe hierzu diese Ztschrft. **20**, 522 (1881).

in manchen Salzen nicht gleichmäßig verteilt ist, so daß man mit einzelnen kleineren Einwagen ungleichmäßige Farbflecken erhielt. Bei Verwendung größerer Lösungen fielen die Arsenflecken in der Farbstärke gleichmäßig aus.

Die Arbeitsweise ist die folgende: Sonnenlicht ist peinlichst fernzuhalten. Man bringt in das Entwicklerfläschchen 10 *g* Zinkgranalien und dazu soviel doppelt destilliertes Wasser, daß diese gerade bedeckt sind; dann fügt man 5—0,5 *g* Substanz zu, ferner 25 *ccm* Schwefelsäure und setzt den Stopfen mit dem Röhrchen auf. Dieser wurde vorher mit dem 10 *cm* langen Bleiacetatpapierröllchen beschickt und wird jetzt durch Aufsetzen des Mercuripapierhütchens abgeschlossen. Das so vorbereitete Entwicklungskölbchen stellt man sofort für $1^1/_2$ Stdn. bis zum Hals in Wasser von 25° C. Innerhalb dieser Zeit ist die Arsenwasserstoffentwicklung beendigt. Bei 25° C ist die Wasserstoffentwicklung gleichmäßig, aber doch nicht zu heftig.

Die der erzielten Farbtiefe entsprechende Arsenmenge wird dann an Hand einer Vergleichsskala festgestellt, die man sich gemäß einer Versuchsreihe aus bekannten Arsenmengen mit Pastellfarben auf einem glatten Filtrierpapierstreifen aufmalen kann. Bei Neuherstellung von Reagenspapier ist jedoch eine Kontrolle der Farbenskala angebracht.

Man muß auch immer mehrere Proben mit der zu untersuchenden Substanz ansetzen; vorteilhaft geschieht dies mit verschiedenen Mengen, z. B. 0,5, 1 und 2 *g*. Blindversuche gehen immer nebenher. Bleibt bei 0,5 *g* Einwage die Färbung aus, während sie bei 1 *g* gerade noch sichtbar ist und bei 2 *g* einen Fleck von 2 γ As ergibt, so hat man mit Sicherheit 1 γ As festgestellt.

Die benutzten Zinkgranalien darf man nicht einfach, durch neue ergänzt, zu weiteren Versuchen verwenden, sondern man muß nach jeder Untersuchungsreihe das Zink aus sämtlichen Fläschchen zusammenschütten, erst mit verdünnter Salpetersäure kurz waschen, dann mit doppelt destilliertem Wasser nachspülen, neue Granalien hinzumischen und das Ganze auf die Entwicklungsfläschchen verteilen.

W. M. Hartmann.

Bei der Bestimmung des aktiven Chlors in Bleichprodukten unterscheidet M. Déribéré[1]) wirklich aktives und als Chloramin gebundenes Chlor. Er geht dabei von der Tatsache aus, daß Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte nur durch Hypochlorit-Chlor und nicht bei Chloraminzusatz zersetzt wird; auch wird Methylorange in der Kälte nur von Hypochlorit-Chlor entfärbt. W. M. Hartmann.

Dünge- und Futtermittel. Über Methoden zur Bestimmung des wasserlöslichen Kalis in Mischdüngern hat E. Kamatani[2]) berichtet. Er hat bei seinen vergleichenden Untersuchungen das Kali nach drei verschiedenen Methoden in Lösung gebracht, und zwar durch

[1]) Papeterie **58**, 1122 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2299 (1937). — [2]) Journ. Sci. Soil Manure, Japan **9**, 300 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4614 (1936).

Auskochen, Auswaschen und Ausschütteln. Die dabei erhaltenen Resultate zeigen z. T. große Differenzen, was darauf zurückzuführen ist, daß wasserlösliches Kali in dem beim Auskochen ausfallenden Gips mechanisch eingeschlossen bezw. als K_2O-$CaSO_4$-Doppelsalz (Syngenit) chemisch gebunden wird.

Über den Ersatz der Citronensäure durch Oxalsäure bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten berichten I. S. Teletow und S. Ja. Bysstritzkaja[1]). An Stelle der Petermannschen Lösung wird von den Verfassern folgende Lösung vorgeschlagen: 21 *g* Oxalsäure werden in 1 *l* Wasser gelöst; die Lösung wird mit 64 *ccm* 10%igem Ammoniak (D 0,96) versetzt. Eine Extraktion mit dieser Lösung dauert bei 50° C 1 Stde., bei 80° C nur 20 min. Die Ergebnisse stimmen gut mit den bei Verwendung der Petermannschen Lösung erhaltenen überein.

Die Frage: „Können feingemahlene Rohphosphate nach Citronensäurelöslichkeit bewertet werden?" hat C. Dreyspring[2]) dahingehend beantwortet, daß die Bewertung der Phosphorsäure nach Citronensäurelöslichkeit nur für Thomasmehl brauchbare Werte liefert. Es ist daher nicht möglich, die Methode, die von P. Wagner zur Bewertung der Thomasmehle ausgearbeitet worden ist, also eine Konventionsmethode ist, auf weicherdige Rohphosphate zu übertragen.

Eine Methode zur Bestimmung von Monocalciumphosphat mit Hilfe von Harnstoff haben C. W. Whittaker, F. O. Lundstrom und W. L. Hill[3]) ausgearbeitet. Die Verfasser gehen dabei von der Voraussetzung aus, daß Harnstoffphosphat in Alkohol löslich ist, Calciumphosphat dagegen nicht. Die Arbeitsvorschrift, die sich auf der Gleichung

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO(NH_2)_2 = H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 + CaHPO_4 + H_2O$$

aufbaut, lautet:

1 *g* Monocalciumphosphat wird in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit 50 *ccm* einer Lösung von 90 *g* Harnstoff in 100 *ccm* Wasser 4 Stdn. geschüttelt. Hierauf füllt man mit Wasser zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter, wobei man die ersten Kubikzentimeter des Filtrates vernachlässigt. Zu 25 *ccm* des Filtrates gibt man 75—100 *ccm* 95%igen Alkohol, rührt gut um, filtriert abermals und wäscht mit 300—350 *ccm* Alkohol aus. Filtrat und Waschwasser werden mit Wasser auf 500 *ccm* verdünnt. Man verdampft 25 *ccm* dieser Lösung zur Trockne und zerstört den Harnstoff durch mehrmaliges Eindampfen mit 5 *ccm* Salzsäure und 25 *ccm* Salpetersäure. Dann gibt man zum Rückstand 10 *ccm* konz. Salpetersäure und etwas Wasser, neutralisiert mit Ammoniak, säuert mit Salpetersäure schwach an, verdünnt mit Wasser auf 75 *ccm* und fällt mit 30 *ccm* Molybdatlösung wie üblich die Phosphorsäure. Die Verfasser erörtern sodann nähere Einzelheiten des Verfahrens sowie

[1]) Arb. VI. allruss. Mendelejew- Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 (russ.) 2. Teil 1, 549 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3585 (1936). — [2]) Angew. Chem. **49**, 585 (1936). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 122 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2980 (1936).

etwa vorkommende Fehlerquellen. An Beleganalysen von reinem Monocalciumphosphat und Superphosphat wird die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

Eine Arbeit über die Bestimmung und den Gehalt an Chlor in Futtermitteln stammt von J. Herzig und J. Zák[1]). Die Verfasser haben Methoden der Chloridbestimmung geprüft, und zwar die Veraschung mit Soda, mit Magnesiumoxyd und die Veraschung nach F. Mach und W. Lepper[2]) (Wasserauszug). Die höchsten Werte werden nach der Methode von Mach und Lepper, die niedrigsten bei der Veraschung mit Soda gefunden. Die Methode von Mach und Lepper eignet sich am besten für die Bestimmung der Chloride in Futtermitteln.

Ein ausführlicher Bericht über die Bestimmung von Salz und Melasse in Mischfutter stammt von G. S. Fraps[3]).

A. Die Ermittlung des Salzgehaltes eines Futtermittels basiert auch bei der vom Verfasser angegebenen Methode auf der Bestimmung der Chloride. Es handelt sich hierbei um eine gravimetrische Methode, deren Prinzip darin besteht, das Salz mit Pikrinsäurelösung auszuziehen, die Lösung mit Calciumcarbonat zu neutralisieren und in einem aliquoten Teil des Filtrats das Chlor-Ion unter Verwendung von Kaliumchromat als Indikator mit Silbernitratlösung zu titrieren. Das Ausziehen mit Pikrinsäurelösung hat den Zweck, das Protein unlöslich zu machen, so daß sich eine spätere Behandlung mit Tierkohle bezw. Bleiacetat in den meisten Fällen erübrigt.

Ausführung: *Reagenzien:*

1. Gesättigte Pikrinsäurelösung: Man löst 70 *g* Prikrinsäure in 4 *l* Wasser und läßt unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. stehen.

2. 0,1 n-Silbernitratlösung: 34,5 *g* Silbernitrat werden in 2 *l* Wasser gelöst. Die Stellung erfolgt gegen 0,2 n-Salzsäure, die gegen Calciumcarbonat gestellt ist. Indikator: Kaliumchromat.

3. Kalium- oder Natriumchromatlösung: 5 *g* Salz werden in 100 *ccm* destilliertem Wasser gelöst.

Bestimmung: Man bringt 5,85 *g* des Futtermittels in einen 200 *ccm*-Meßkolben und füllt mit Pikrinsäurelösung zur Marke auf. Man läßt unter 3—4maligem Umschütteln mindestens 1 Stde. stehen. Zu 50 *ccm* der filtrierten Lösung setzt man etwa 0,5 *g* Calciumcarbonat bezw. soviel zu, um die Lösung eben milchig zu machen. Hierauf gibt man 1 *ccm* Kaliumchromatlösung hinzu und titriert mit 0,1 n-Silbernitratlösung bis zum Umschlag nach Rot. Um den Umschlagspunkt genau zu erkennen, stellt man eine nicht titrierte Lösung daneben.

Wenn die Lösung des Futtermittels braun ist, wie dies bei Melasse und einigen andern Futtermitteln vorkommt, so wird mit etwas Tierkohle entfärbt. Zu 70—80 *ccm* der Lösung bringt man 1 *g* Tierkohle, läßt 1 Stde. stehen und titriert 50 *ccm* des Filtrates wie oben angegeben.

1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung entspricht 0,4% NaCl.

[1]) Sbornik československ. Akad. Zemědělské **10**, 560 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4226 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 465 (1932). — [3]) Texas Agricult. Experiment Station Bull. Nr. **425**, 12 (1931).

Bei der Beurteilung ist zu berücksichtigen, daß Futtermittel an und für sich Chloride enthalten, allerdings in wechselnden Mengen. Fraps zählt sodann die Futtermittel auf, die größere Mengen Chloride und solche, die, auf Salz berechnet, weniger als 0,2% Chloride enthalten. Von einer Anzahl Futtermittel hat er genaue Zahlen angeführt.

B. Der Gehalt eines Mischfutters an Melasse errechnet sich aus dem Gehalt an Invertzucker. Der Invertzucker wird nach der üblichen Methode bestimmt:

5,333 *g* Substanz werden mit 100 *ccm* Wasser übergossen und 2 Stdn. stehen gelassen. Alle 15 min wird gut durchgeschüttelt. Man filtriert in einen 200 *ccm*-Meßkolben, wäscht aus, versetzt das Filtrat mit 5 *ccm* Bleiacetatlösung, füllt zur Marke auf und filtriert. 75 *ccm* des Filtrats pipettiert man in einen 200 *ccm*-Meßkolben, gibt 5 *ccm* 10%ige Natriumsulfatlösung hinzu und schüttelt gut durch. Nach Zugabe von 5 *ccm* 10%iger Kupfersulfatlösung füllt man zur Marke auf und filtriert nach gutem Durchschütteln durch ein Faltenfilter. Zu 50 *ccm* des Filtrats (entsprechend 0,5 *g* Substanz) gibt man 5 *ccm* konz. Salzsäure und läßt 24 Stdn. bei 20° C oder 10 Stdn. bei 25° C stehen. Hierauf neutralisiert man mit trockenem Natriumcarbonat und bestimmt den Zucker wie üblich mit Fehlingscher Lösung.

Der Verfasser hat nun eine Anzahl Melasseproben untersucht und dabei festgestellt, daß der Gehalt an Invertzucker etwa 50% beträgt. Dieser Invertzuckergehalt kann bei der Berechnung des Melassegehaltes als Grundlage dienen. Allerdings ist noch zu berücksichtigen, daß auch Futtermittel einen gewissen Prozentsatz an Zucker enthalten, der jedoch verhältnismäßig gering ist. Fraps hat etwa 70 verschiedene Futtermittel untersucht und dabei festgestellt, daß bei fünf der Zuckergehalt etwa 6—8%, bei den übrigen höchstens bis 5% beträgt.

F. Neumüller.

Kampfstoffe. Für den spezifischen Lostnachweis hat G. A. Schröter[1]) die Verwendung von Aurichlorid als geeignet erkannt. Durch die Vereinigung dreier voneinander unabhängiger Vorgänge gelang es, folgendes Nachweisverfahren aufzubauen, welches in verhältnismäßig einfacher Weise den praktisch spezifischen Nachweis sehr geringer Mengen β,β'-Dichlordiäthylsulfid ermöglicht.

1. Verdampftes β,β'-Dichlordiäthylsulfid, welches über einem Gelände fluktuieren oder aber besonders verdächtigen Materialproben entstammen kann, wird aus seiner starken Verdünnung mit Luft auf einem farblosen, capillaraktiven Adsorbens, z. B. Silicagel, angereichert.

2. In Reaktion mit dem nach „1" adsorbierten β,β'-Dichlordiäthylsulfid wird ein Schwermetallsalz zur Anwendung gebracht, welches sich mit β,β'-Dichlordiäthylsulfid unter Bildung eines gefärbten Reaktionsproduktes umsetzt.

3. Das bei der Reaktion nach „2" nicht umgesetzte, überschüssige Metallsalz wird zu Kolloidmetall reduziert. Hierbei darf die Metallsalz-

[1]) Angew. Chem. **49**, 164 (1936).

verbindung des Lost nicht mitreduziert werden. Auf diesem Wege kann durch künstlich herbeigeführte Kontrastwirkung auch bei der Farbgleichheit von Ausgangssalz und neu gebildeter Metallsalzverbindung eine analytische Beobachtung der Adsorptionszone ermöglicht werden.

Als Metallsalz wird nun Aurichlorid in Form einer wäßrigen Lösung angewandt, während sich die Reduktion mit einem niedrigprozentigen Wasserstoffsuperoxyd durchführen läßt. Dieses Reduktionsmittel reduziert Goldchlorid in wäßriger Lösung zu kolloidalem, violett-braunem, elementarem Gold, während es die ebenfalls gelbe Chlorgold-β,β'-Dichlordiäthylsulfid-Verbindung verhältnismäßig langsam angreift.

Die praktische Ausführung schließt sich direkt an das bisher geübte „Gasspürverfahren Dräger-Schröter" mit dem relativ unspezifischen Kaliumpermanganat an. Wenige Tropfen (etwa 6) der Goldchloridlösung werden mit dem adsorbierten β,β'-Dichlordiäthylsulfid kurze Zeit zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Prüfröhrchen mit der Reduktionslösung gefüllt und diese sehr langsam abgesaugt. Bei Anwesenheit von β,β'-Dichlordiäthylsulfid zeigt sich an der Adsorptionsstelle über der braun-violett gefärbten Hauptmenge des Gels ein nach der Menge des adsorbierten Kampfstoffes mehr oder weniger stark ausgebildeter gelblicher Ring. Die verbrauchte, im Notfalle wiedergewinnbare Goldmenge beträgt je Versuch etwa 0,015 *g* Goldchlorid = etwa 0,01 *g* Gold.

Die Empfindlichkeitsgrenze der neuen Lostreaktion bei 40 Hüben im DS-Gerät liegt bei etwa 12 *mg/cbm*, erreicht also nicht ganz die des außerordentlich empfindlichen, aber weniger spezifischen Kaliumpermanganat-Nachweises. Aus diesem Grunde kann die letztere als „Vorreaktion" neben dem Goldchloridverfahren in Anwendung bleiben. Das Goldchloridverfahren erweist sich dagegen als ausreichend spezifisch. Zur Durchführung der vollständigen Prüfung werden 3—4 min benötigt.

Ein spezifischer Nachweis von Dichlordiäthylsulfid neben anderen Kampfstoffen gelingt nach Untersuchungen von Martha Obermiller[1]) mit einem Gemisch von Goldchlorid und Palladiumchlorür, wobei das erstere, insbesondere bei der Papierreaktion, die größere Empfindlichkeit besitzt. Beide Metallchloride geben mit Dichlordiäthylsulfid in wäßriger Lösung ($AuCl_3$: 0,1%ig, $PdCl_2$: 0,05%ig) sofort eine starke gelbe kolloidale Trübung, aus der sich bei größeren Mengen von Dichlordiäthylsulfid an Oberfläche und Boden rötlichgelbe ölige Tröpfchen abscheiden. Auf Filtrierpapier erhält man eine charakteristische Färbung:

$AuCl_3$: rotbrauner Fleck (Lösung 10%ig)
$PdCl_2$: gelber Fleck (Lösung 0,2%ig).

Über den Chemismus der bei diesem Dichlordiäthylsulfid-Nachweis stattfindenden Reaktionen ist vorläufig nur hypothetisch etwas auszusagen. Es ist anzunehmen, daß zunächst eine Addition des Metallchlorids (bezw. -chlorürs) an das Schwefelatom des Dichlordiäthylsulfids erfolgt, und daß dann mit fortschreitender Hydrolyse die Trübung wieder verschwindet unter allmählicher teilweiser Reduktion zum Metall.

[1]) Angew. Chem. **49**, 162 (1936).

Dieser Gelbkreuznachweis kann als weitgehend spezifisch angesprochen werden. Ferner ist zu erwähnen, daß die bei der Hydrolyse der meisten Kampfstoffe in wäßrigen Lösungen entstehende Salzsäure die Reaktion nicht stört.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit des Nachweises muß unterschieden werden zwischen der Nachweisgrenze und der Nachweiszeit. Die Nachweisgrenze ist abhängig von der Menge der vorgelegten Reaktionsflüssigkeit.

Im Laboratoriumsversuch wie bei der Luftanalyse tritt — die gleiche Menge Reaktionsflüssigkeit vorausgesetzt — eine gut erkennbare Trübung auf bei Anwesenheit gleicher absoluter Mengen Dichlordiäthylsulfid. So sind also 1,5 *mg* Dichlordiäthylsulfid in 20 *ccm* Reagensflüssigkeit und 0,15 *mg* Dichlordiäthylsulfid in 2 *ccm* Reagensflüssigkeit deutlich nachweisbar, gleichgültig, ob hierbei das Dichlordiäthylsulfid in Substanz zugesetzt oder ein Dichlordiäthylsulfid-Dampf enthaltendes Luftgemisch der Prüfung unterworfen wurde.

Die Nachweiszeit ist abhängig von der angewendeten Strömungsgeschwindigkeit und der Menge der vorgelegten Reagenslösung. Mittels Intensivwaschflaschen mit Glasfritte läßt sich bei einer Sauggeschwindigkeit von 40 *l*/min noch eine Dichlordiäthylsulfid-Konzentration von 10 *mg*/*cbm* Luft in 4 min einwandfrei und deutlich erkennbar nachweisen.

H. Brückner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. P. Haas.

Arsen. Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Arsenbestimmung in Arzneimitteln schlägt E. Kahane[1]) vor. Man zerstört nach Zugabe einer Glaskugel 0,2—0,4 *g* Substanz bis zur Entfärbung mit 5 *ccm* einer Säuremischung, bestehend aus 7 Vol. Schwefelsäure (D 1,81), 2 Vol. Überchlorsäure (D 1,64) und 1 Vol. Salpetersäure (D 1,39). Tritt die Entfärbung nicht innerhalb von 10 min ein, so setzt man noch einige Tropfen einer Mischung von Überchlorsäure und Salpetersäure (2+1 Vol.) hinzu. Nach dem Erkalten fügt man durch eine bis in den Bauch des Kjeldahlkolbens reichende Glasröhre 0,25 *g* Hydrazinsulfat hinzu und kocht 10 min. Dabei wird alles 5-wertige Arsen zu 3-wertigem reduziert. Nach dem Abkühlen setzt man 20 *ccm* Wasser zu, kühlt wieder ab, gibt 0,1 bis 0,2 *g* Kaliumbromid zu und titriert mit 0,1 n-Bromatlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Das Verfahren ist an 17 verschiedenen organischen pharmazeutischen Arsenverbindungen mit sehr gutem Erfolg ausprobiert worden. 1 *ccm* der 0,1 n-Bromatlösung entspricht dabei 0,00375 *g* As.

Mit den Reinheitsprüfungen auf Arsen beschäftigen sich verschiedene Arbeiten. So hat H. T. Liem[2]) die Empfindlichkeit der vom Schweizer A. B. 5. übernommenen allgemeinen Arsen-Nachweisverfahren

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **19**, 116 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3374 (1934). — [2]) Pharm. Tijdschrft. Nederl.-Ind. **12**, 81, 145 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2244 (1935).

nach Niederer[1]) nachgeprüft. In gutem Sonnenlicht konnte er noch 0,006 *mg* und bei Ätherausschüttelung (bräunlicher Ring an der Äther-Wasser-Grenzfläche) eben noch 0,001 *mg* Arsen in 1 *ccm* Flüssigkeit nachweisen.

Nach E. V. Christensen[2]) gibt die Methode des dänischen Arzneibuches (07) bei der Titration der offizinellen Natriumarsenatlösung gute Werte, wenn sie den vorgeschriebenen Gehalt besitzt. Es können aber auch bei Gehaltsabweichungen bis zu $\pm 25\%$ noch gute Werte erhalten werden, wenn ein geringer Überschuß an Silbernitratlösung, der aber 0,2—0,5 *ccm* nicht übersteigen soll, angewendet wird.

L. W. Green und R. E. Sohoetzow[3]) haben die Methoden nach Gutzeit und nach Bettendorf an Bariumsulfat, Wismutsubcarbonat und -subnitrat, die mit 2 Teilen Arsentrioxyd auf 1 Million versetzt waren, nachgeprüft. Nach Gutzeit wurden deutliche und annähernd quantitativ auswertbare Resultate erhalten, während die Prüfung nach Bettendorf völlig negativ ausfiel.

Mit der Prüfung auf Arsen mittels der Natriumhypophosphitlösung des DAB VI beschäftigen sich R. Dietzel und M. Siegert[4]). Sie machen darauf aufmerksam, daß bei vielen offizinellen Arzneimitteln die Prüfung mit Natriumhypophosphitlösung Arsen vortäuschen kann. Vor allem handelt es sich dabei um Mittel, die infolge ihrer Herstellung Verunreinigungen organischer Natur enthalten können, wie Essigsäure, Ammoniumsalze, Milchsäure und deren Salze, oder die Stoffe aufweisen, die mit Kohlenhydraten oder höheren Alkoholen verunreinigt sein können. Durch derartige Verunreinigungen treten stets Färbungen bei dieser Prüfung auf, ohne daß Arsen zugegen ist. Aus Sicherheitsgründen schlagen Dietzel und Siegert vor, derartige Präparate nach der Methode von Smith[5]) unter Anwendung von Sublimatpapier auf Arsen zu prüfen. Um eine gleichmäßige Wasserstoffentwicklung zu erreichen, soll die Konzentration der dabei anzuwendenden Salzsäure 10% nicht übersteigen. Bei milchsaurem Eisen empfiehlt es sich, der Salzsäure noch 0,5 *g* festes Zinnchlorür zuzusetzen.

Zur Präzisierung der Gehaltbestimmung für Natriumkakodylat geben E. Rupp und G. Hamann[6]) nachfolgende Arbeitsvorschrift: In einen trockenen, 100 *ccm* fassenden Kjeldahlkolben gibt man 2 *g* fein zerriebenes Kaliumpermanganat und 10 *ccm* Wasser. Dann setzt man unter Umschwenken 10 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und 0,2 *g* Natriumkakodylat in einem kleinen Glasschälchen. Man schwenkt 1 min um, erhitzt den schräg gestellten Kolben bis zum Auftreten weißer Nebel, setzt einen kleinen Glastrichter auf und erhitzt gelinde noch $^1/_2$ Stde. lang. Nach dem Erkalten spült man die Lösung mit 50 *ccm* Wasser in einen Kolben mit eingeschliffenem Stopfen, entfärbt mit

[1]) Dissertation, Zürich 1926. — [2]) Arch. for Pharmac. og Chem. **37**, 350 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 822 (1931). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **19**, 1310 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2368 (1931). — [4]) Standes-Ztg. deutsch. Apotheker (Apoth. Ztg.) **49**, 357 (1934). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **63**, 478 (1923). — [6]) Apoth. Ztg. **45**, 1070 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 655 (1931).

trockener Oxalsäure, gibt nach dem Erkalten 2 *g* Kaliumjodid hinzu und titriert nach 30 min mit 0,1 n-Thiosulfatlösung ohne Indikator. 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung = 3,748 *mg* As.

T. T. Cocking[1]) gibt eine Methode zur Bestimmung des 3- und 5-wertigen Arsens und des Quecksilbers in Donovan-Lösung[2]) an. Diese Methode beruht darauf, daß bei der Bestimmung des 3wertigen Arsens durch Titration mit Jod die Konzentration der Jod-Ionen so klein wie möglich ist und die Konzentration der Salzsäure so groß, daß die Reduktion des 5wertigen Arsens durch Jodwasserstoff quantitativ verläuft. Die Salzsäurekonzentration soll aber auch wieder nicht so groß sein, daß dadurch die Hydrolyse von ArsenIII-jodid in Arsentrioxyd und Jodwasserstoff zurückgedrängt wird. Stärke kann hier nicht als Indikator verwendet werden. Nach der gegebenen Vorschrift versetzt man 50 *ccm* der Donovan-Lösung mit 1,0 *g* Natriumbicarbonat und titriert in üblicher Weise mit 0,1 n-Jodlösung das ArsenIII. Danach fügt man 50 *ccm* 31—32%ige Salzsäure hinzu, läßt 10 min stehen und titriert dann mit 0,1 n-Thiosulfatlösung das gesamte Jod. Zur Bestimmung des Quecksilbers macht man 50 *ccm* der Lösung mit Ammoniak stark alkalisch, fällt das Quecksilber als Sulfid, trocknet es bei 120° und wägt es. Es wird als QuecksilberII-jodid berücksichtigt.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Arsens in Medikamenten teilt Carmen G. Escolar[3]) mit. Man schmelzt 0,05 *g* Substanz mit 3,0—4,0 *g* Oxylit[4]) und behandelt die Schmelze nach dem Erkalten mit 100 *ccm* Wasser. Man erhitzt dann 20 min zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds. Das in der Lösung befindliche Natriumarsenat wird colorimetrisch bestimmt. Zu 25 *ccm*-Lösung gibt man 1 *ccm* Molybdänsäurelösung, bestehend aus einer Mischung gleicher Volumina 7,5%iger Natriummolybdatlösung und 10 n-Schwefelsäure, und verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser. Dann gibt man noch 0,5 *ccm* einer Zinnchlorürlösung (10 *g* Zinn, in 25 *ccm* konz. Salzsäure gelöst, und davon 0,5 *ccm* auf 100 *ccm* verdünnt) hinzu. Es entsteht eine Blaufärbung, die nach 10 min ihre höchste Stärke erreicht hat und dann colorimetrisch mit Standard-Arsenlösungen verglichen wird.

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Arsenmengen, besonders in wäßrigen Lösungen und im Harn, benutzt G. Taubmann[5]) gleichfalls die Molybdänblaureaktion. Störende Begleitstoffe entfernt Taubmann, indem er das Arsen in Arsenwasserstoff überführt und diesen in Silbersulfat auffängt. Nach Oxydation mit Brom wird dann die colorimetrische Bestimmung ausgeführt. Nach seinen Angaben beträgt die Empfindlichkeitsgrenze dabei 0,03—0,15 *mg*.

[1]) Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **3**, 375 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 97 (1931). — [2]) Besteht nach H. Thoms, Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie VI, S. 627 (1927) aus 0,1 *g* Arsenium jodatum, 0,2 *g* Hydr. bijodatum rubrum, 2 *g* Kalium jodatum, 60 *g* Wasser. — [3]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **28**, 167 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 952 (1930). — [4]) Brikettiertes Gemenge von Chlorkalk und Natriumperoxyd. — [5]) Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **176**, 751 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3450 (1935).

Zur Arsenbestimmung in Tonicum-Präparaten zieht J. N. van 't Spijker[1]) die Zerstörung der Substanz nach H. J. van Giffen[2]) der nach E. Schulek und P. v. Villecz[3]) vor. Man versetzt 5 *ccm* Tonicum mit 20 *ccm* Wasser, 2 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung und etwas Bimsstein und kocht gelinde genau 5 min lang. Man entfärbt mit Oxalsäure, setzt zur erkalteten Lösung 1 *ccm* Kaliumjodidlösung und 12 *ccm* 25%ige Salzsäure hinzu und titriert nach 5 min gegen Stärke mit 0,01 n-Thiosulfatlösung, die man zuletzt tropfenweise zugibt. Nebenbei muß ein Blindversuch ausgeführt werden.

Zur Erkennung und Identifizierung von Atoxyl, dem Natriumsalz der p-Amino-phenylarsensäure, gibt M. Wagenaar[4]) mehrere Reaktionen an, die auch zum mikrochemischen Nachweis benutzt werden können. Die erste Reaktion beruht auf der Unlöslichkeit des Atoxyls in Aceton. Man bringt einen Tropfen der Atoxyllösung auf eine Ecke eines schräg gestellten Objektträgers. Dann tröpfelt man Aceton zu, wobei sich die Flüssigkeit milchig trübt und sich Krystalle ausscheiden. Das am Glas hinaufkriechende Wasser entfernt man mit Filtrierpapier. Unter dem Mikroskop sieht man kleine Krystalle und Platten, die gerade auslöschen, negativ doppeltbrechend sind und verschwinden, sobald das Aceton verdunstet ist. Gibt man wieder Aceton zu, so bilden sie sich von neuem. Auf diese Weise läßt sich noch 0,1 *mg* Atoxyl erkennen.

Fügt man zu einer Atoxyllösung eine Silbernitratlösung hinzu, so bildet sich ein mikrokrystalliner Niederschlag, der in Ammoniak sehr leicht löslich ist, sich aber nach dem Vertreiben des Ammoniaks wieder bildet. Die Empfindlichkeit beträgt 0,01 *mg* in einer Lösung von 1:300.

Bringt man zu einem Tropfen einer Atoxyllösung ein wenig einer Lösung eines Cadmiumsalzes, so tritt eine wolkige Trübung auf. Fügt man nun an den Rand des Tropfens eine geringe Menge Essigsäure hinzu, so bilden sich bald kleine Sterne, die aus schön ausgewachsenen, gerade auslöschenden Nadeln zusammengesetzt sind. Die Empfindlichkeit beträgt in 1%iger Lösung 0,05 *mg*.

Eine weitere, sehr empfindliche Reaktion ist die mit Magnesiumsalzen. Mit diesen bildet Atoxyl eine schön krystallisierende Verbindung, die in Form von gerade auslöschenden Plättchen ausfällt. Die Empfindlichkeit beträgt noch 0,02 *mg* in Lösungen von 1:300.

Auch die durch Furfurol hervorgerufene Färbung eignet sich zur Identifizierung. Man dampft die Lösung ein und befeuchtet die am Rande auskrystallisierenden Nadeln mit einer Mischung von Furfurol und Ölsäure. Dabei wird die Umgebung der Krystalle rot gefärbt. Zu dieser Reaktion kann man auch das Präzipitat der Acetonfällung verwenden. Diese Rotfärbung ist intensiver als eine durch Einwirkung von Anilin auf Novocain hervorgerufene. Mit der Furfurolreaktion kann man noch mühelos 0,1 *mg* Atoxyl nachweisen. Weitere Farbreaktionen

[1]) Pharm. Weekbl. **72**, 295 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1060 (1935). — [2]) Pharm. Weekbl. **72**, 189 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3444 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **76**, 81 (1929); vergl. auch S. 394. — [4]) Pharm. Weekbl. **70**, 233 (1933).

geben auch noch Vanillin und Piperonal sowie Lignin. Die beiden ersteren färben Atoxyl in salzsaurer Lösung gelb, während Lignin und Salzsäure eine intensive Orangefärbung hervorruft.

Ferner gibt Wagenaar eine mikrochemische Abänderung der Reaktion nach Flückiger an. Auf das Kölbchen, in dem man den Arsenwasserstoff entwickelt, legt man einen Objektträger, auf dem man eine Spur einer Lösung von Sublimat in Alkohol, Aceton, Wasser oder Acetonwasser durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht hat. Der entstehende Arsenwasserstoff färbt die Sublimatkrystalle intensiv gelb. Es empfiehlt sich, bei dieser Reaktion einen Wattebausch in den Kolbenhals zu bringen, um etwaige Spritzer aufzufangen.

Zur Untersuchung von Salvarsan gibt M. Wagenaar[1]) eine neue mikrochemische Reaktion an. Mit Hilfe dieser Reaktion lassen sich leicht Verunreinigungen des Präparates oder auch Mischungen von Salvarsan und Neosalvarsan erkennen. Auf einen Objektträger, auf den ein kleiner Glasring aufgekittet ist, bringt man einige Körnchen der zu prüfenden Probe. Dann setzt man nebeneinander je ein kleines Tröpfchen Furfurol und Pyridin auf ein Deckglas und deckt mit dem so behandelten Deckglas zu, so daß die Tröpfchen sich hängend über der Probe befinden. In dieser mikrochemischen Gaskammer färben sich die Salvarsankörnchen blauschwarz und zerfließen, während die Neosalvarsankörner ungefärbt bleiben. Salvarsanbase, Salvarsannatrium und Neosalvarsan geben die Reaktion erst nach Behandlung mit Mineralsäure. Wagenaar nimmt an, daß im Salvarsan noch Salzsäure an die Aminogruppe angelagert ist, der Stickstoff hier also fünfwertig auftritt. In den anderen Salvarsanpräparaten, bei denen diese Anlagerung nicht stattgefunden hat, ist der Stickstoff 3wertig.

Einen weiteren Beitrag zur Untersuchung von Salvarsan liefern S. Keimatsu und K. Wada[2]). Sie haben das Verfahren von A. Kircher und F. v. Ruppert[3]) dahin verbessert, daß es auch von einem Ungeübten ausgeführt werden kann. Man bringt 0,1—0,2 *g* der Substanz in einem Kjeldahlkolben mit 10 *g* Kaliumsulfat und 1 *g* Kaliumchlorat zusammen, spült den Kolbenhals mit 10 *ccm* Wasser nach und gibt 40 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:1) hinzu. Man erhitzt erst schwach und dann schließlich so stark, daß Schwefelsäuredämpfe in den Kolbenhals steigen. Nach dem Erkalten tropft man 0,5 *ccm* 50%ige Glucoselösung hinzu und erhitzt bis zum Auftreten einer hellgelben Färbung. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 500 *ccm* Wasser, gibt 0,1 *ccm* Methylorangelösung (1:2000) hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Kochen. Unter Schütteln titriert man mit einer 0,05 n-Kaliumbromatlösung. Wenn die Lösung nur noch schwach rot gefärbt ist, setzt man nochmals 0,1 *ccm* Methylorangelösung hinzu, erhitzt wieder und titriert bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Für die zugesetzten 0,2 *ccm*

[1]) Pharm. Weekbl. **70**, 597 (1933). — [2]) Journ. Pharm. Soc. Japan. **51**, 12 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 3379 (1931). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **60**, 382 (1921) und **66**, 301 (1925).

Methylorangelösung sind 0,05 *ccm* der Bromatlösung abzuziehen. 1 *ccm* der 0,05 n-Bromatlösung entspricht 0,001874 *g* As.

Zur Untersuchung von Arseno-Benzolpräparaten eignet sich nach L. Szlatinay[1]) das Verfahren nach E. Schulek und P. v. Villecz (s. o.) gut; die Zerstörung muß allerdings im Laufe von 30 min beendet sein. Den Gesamtschwefel bestimmt man nach Zerstörung mit Salpetersäure und Vertreiben der letzten Spuren von Stickoxyden in der Sodaschmelze als Bariumsulfat. Der als Methylsulfoxylat gebundene Schwefel wird nach E. Schulek[2]) nach Zerstörung in einer besonderen Apparatur mit Bariumchlorid bestimmt.

Zum Nachweis von komplexen Arsen-Quecksilberverbindungen benutzen H. Kühl und B. Czyzewsky[3]) die elektrolytische Zinkamalgamierung, da der Arsennachweis nach Marsh-Liebig in diesem Fall versagt. Wird eine Zinkplatte in eine neutrale Lösung einer Arsen-Quecksilberverbindung gebracht und ½ Stde. bei 50° auf dem Wasserbad belassen, so bildet sich schnell ein Belag auf der Platte. Ist nur Arsen vorhanden, so dauert die Bildung des Belags länger, als wenn eine Komplexverbindung vorliegt. Bei Arsen ist der Belag mehr graubraun gefärbt, bei Quecksilber mehr weißlich und bei Anwesenheit beider Metalle grauschwarz. Außer Zink wurden auch noch Kupfer, Mangan, Aluminium, Nickel und Zinn geprüft; sie gaben aber keine so günstigen Resultate.

Unter der Luminescenzlampe leuchtet reines Zink matt schwarz, das mit Arsenquecksilber amalgamierte dunkelviolett mit leicht schokoladebraunem Schimmer. Ein mit reiner Arsenlösung amalgamiertes Zink leuchtet bischofsblau mit samtartiger schwarzblauer Tönung.

Bei der Sublimation von Quecksilber und Arsentrichlorid durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr wurde ein in der Hitze rotes, beim Abkühlen sich orangegelb verfärbendes Sublimat erhalten.

Auch das krystallographische Verhalten der äußerst labilen Quecksilber-Arsenverbindungen wurde näher untersucht. Die Chloride zeigten dabei nadelförmige Krystalle, die rasch tannenzweigartige Form annahmen. Komplexes Quecksilberarsensulfat zeigte an Schneeflocken erinnernde Krystalle. Durch vorsichtiges Erhitzen der labilen Verbindung wurde ein Krystallbild erhalten, welches ausgebildete Doppelpyramiden von Arsensulfat zeigte, die von einem gelb bis bräunlich gefärbten Hof umgeben waren. Der Arbeit sind die Mikrophotogramme der erhaltenen Krystallformen beigegeben. W. Dehio.

Heilmittelchemische Nachweise und Bestimmungen. Der Apparat von J. Erdös[4]) eignet sich auch zur Wasserbestimmung in nicht flüchtigen und nicht zersetzlichen pharmazeutisch-chemischen Materialien.

---

[1]) Magyar. gyogyszerésztudományi Társaság Ertesitöje **11**, 266 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 81 (1935). — [2]) Pharm. Monatsh. **14**, 228 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1361 (1934). — [3]) Pharm. Zentralhalle **75**, 660 (1934). — [4]) Mikrochemie **18**, 256 (1935).

Über verschiedene mikrochemische Beiträge berichtet L. Rosenthaler[1]). I. Er verwendet die Eigenschaft des roten Quecksilberoxyds, mit einigen Stoffen bedeutend langsamer zu reagieren als gelbes, zur mikroskopischen Unterscheidung dieser Stoffe: Durch Ammoniak wird gelbes QuecksilberI-oxyd langsam weiß; rotes bleibt unverändert. Durch konz. Natriumdisulfitlösung wird gelbes Mercurioxyd langsam weiß; rotes bleibt lange unverändert. Durch 10%ige Kaliumdisulfatlösung wird gelbes Mercurioxyd in dünner Schicht rasch hellgelb; rotes bleibt unverändert.

II. Krystallfällungen des Vanillins unter Benutzung der Phenolatbildung an der freien Phenolgruppe[2]): 1. Magnesiamixtur: An den Vanillinkrystallen entstehen lange Stäbe, die später — oft in Büscheln und Sternen — auch in der Flüssigkeit auftreten. 2. Baritwasser: Sofort tritt eine Umwandlung in Nadeln*) auf. Auch Tröpfchensublimate reagieren nach 1 und 2. 3. Bleiessig: Das Vanillin-Mikrosublimat wandelt sich in Rosetten aus Nadeln und zugespitzten ovalen Tafeln um*).

III. In einer Tabelle im Original, auf die hier nur verwiesen sei, sind Krystallfällungen des Vanillins*), der Ferulasäure, des Umbelliferons*) und Methyl-umbelliferons*) mit folgenden Reagenzien vergleichend dargestellt: Gesättigte Natriumcarbonatlösung, 50%ige wäßrige Natronlauge, gesättigte methanolische Natronlauge, Zwikkers Reagens[3]), Säurefällung aus alkalischer Lösung, Brom-Bromwasserstoffsäure. (Bemerkt sei noch, daß zu I, II, III keine Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen angegeben sind.)

IV. Fällungen von Phenolen mit p-Diazonitranilin[4]). Herstellung des Reagenses erfolgt nach E. Riegler[5]). Die Fällungen erfolgen mit 5 *ccm* der Phenollösung im Reagensglas und werden bei verdünnten Lösungen nach 24 Stdn. beobachtet. Teilweise oder ganz krystalline Fällungen wurden erhalten mit Phenol [Grenzkonzentration[6]) 1:10000], o-Kresol (G.-K. 1:100000), m-Kresol (G.-K. 1:100000), p-Kresol (negativ schon in Lösung 1:4000), Vanillin (G.-K. 1:2000), Thymol (G.-K. 1:400000), β-Naphthol (G.-K. 1:1000000), Resorcin (G.-K. 1:80000), Hydrochinon (G.-K. 1:200000), außerdem mit Acetessigester (G.-K. etwa 1:50000). Amorphe Niederschläge liefern Guajacol[7]), α-Naphthol, Brenzcatechin, Orcin, Phloroglucin, Pyrogallol, außerdem Apomorphin-hydrochlorid. Die Angaben über Grenzkonzentrationen und Aussehen dieser amorphen Fällungen sowie über die Formen der krystallinen Fällungen sind im Original einzusehen.

---

[1]) Mikrochemie **19**, 17 (1935). Vorhergehende Mitt.: Mikrochemie **14**, 363 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. **102**, 280, 285, 361, 464 (1935). — [2]) Siehe auch L. Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl., S. 154 (1923). — [3]) J. J. L. Zwikker, Pharm. Weekbl. **68**, 975 (1931); vergl. diese Ztschrft. **102**, 464 (1935). — [4]) H. Yanagisawa und H. Saito, Yakugakuzasshi, Journ. Pharm. Soc. of Japan (1913); durch Pharm. Monatsber. der Pharm. Ztg. **58**, 1011 (1913). — [5]) Pharm. Zentralhalle **41**, 563 (1900); vergl. diese Ztschrft. **41**, 121 (1902). — [6]) Weiterhin als „G.-K." bezeichnet. — [7]) Der Niederschlag ist aus Methanol und Benzol krystallin zu erhalten. Dasselbe trifft vielleicht auch für andere, hier als amorph beschriebene Fällungen zu. — *) Mikrophotogr. im Original.

V. Von den soeben erwähnten Phenolen wandelt sich (festes) Phloroglucin mit Zwikkers Reagens (siehe oben) in tiefblaue Stäbe und Prismen*) um, Brenzcatechin gibt zuerst Tropfen, dann langsam grüne Nadeln und Stäbe, zum Teil in Rosetten. Krystallbildungen mit den anderen Phenolen wurden nicht beobachtet.

VI. Zu Krystallfällungen des Prontosils der I.G.Farbenindustrie (= 4-Sulfonamid-2′,4′-diaminoazobenzol-hydrochlorid) wurde ein wäßriger Auszug der Tabletten verwendet. Am besten eignen sich als Fällungsmittel: 1. [Tetranitrito-diamino-kobalti]-Kalium: Dabei werden beobachtet kleine Drusen, Garben und Nadelbüschel. G.-K. 1:10000. 2. α-Anthrachinon-monosulfosäure: Zuerst treten amorphe Fällungen auf, dann Drusen, Doppelhalbkugeln und Garben aus kleinen Stäben. G.-K. 1:10000. 3. Silbernitrat: Neben amorphen Teilchen erscheinen Gewirre und Büschel von Nadeln und Fäden. Bei einer Konzentration von 1:500 treten nur noch einige Sphärokrystalle, bei einer Konzentration von 1:1000 nur noch amorphe Teilchen auf. 4. Queck silberI-nitrat[1]): Neben amorphen Teilchen ist ein Gewirr ziemlich großer Nadeln zu erkennen. Bei 1:2500 sind nur noch Nädelchen, bei 1:5000 nur noch amorphe Teilchen zu finden. 5. KupferII-acetat ergibt sphärokrystalline Gebilde und Drusen aus kleinen Stäben und Spießen. Die Grenzkonzentration ist bei Anwendung von festem Acetat 1:5000.

M. Wagenaar[2]) liefert Beiträge zur mikrochemischen und mikroskopischen Identifizierung von Santonin. C. van Zijp[3]) und andere Verfasser hatten gefunden, daß das aus Santonin erhaltene Sublimat sich gegen einige Reagenzien und Lösungsmittel anders verhält als das krystallisierte Santonin.

Sublimat: 1. Wagenaar erhielt auf folgende Weise fast immer gute Krystalle: Das Tröpfchensublimat wird mit Wasser angerührt und mit wenig Aceton versetzt, bis Lösung eintritt; nach Verdampfen des Lösungsmittels kommt das Santonin prächtig krystallin zum Vorschein. 2. Noch besser ist es, das Sublimat in Pyridin zu lösen. Nach Verdünnen mit Wasser entstehen im ganzen Gesichtsfeld schöne, länglich-viereckige Blättchen [siehe C. van Zijp[3])]. 3. Kennzeichnend sind längliche Vierecke des rhombischen Systems, vor allem zwischen gekreuzten Nicols. Die Krystalle sind formbeständig.

Die Krystalle des Handels sind gekennzeichnet durch Luftbläschen und gerade Risse, oft auch durch Wachstumsstreifen, die sich im polarisierten Licht deutlich in verschiedenen Farben abheben.

4. Umlösung. a) Starke Schwefelsäure löst Santonin ziemlich gut; vorsichtiges Erwärmen schadet nicht. Läßt man dann einen Wassertropfen zufließen, so krystallisiert das Santonin in sehr dünnen Plättchen

---

[1]) Unter den amorphen, mit $AgNO_3$ und $Hg_2(NO_3)_2$ ausfallenden Teilchen befinden sich auch die entsprechenden Chloride. Sie sind anscheinend durch das Prontosil gefärbt. — [2]) Pharm. Weekbl. **71**, 260 (1934). — [3]) Pharm. Weekbl. **64**, 278 (1927); vergl. diese Ztschrft. **98**, 149 ff. (1934). — *) Mikrophotogr. im Original.

und Sanduhrformen, oft aber auch windmühlenflügelartig und in länglichen, an den Seiten nicht voll ausgebildeten Vierecken aus. — b) Glycerin löst, vor allem beim Erhitzen, sehr fein geriebenes Santonin ausgezeichnet. Nach Zusatz von wenig Wasser krystallisieren sofort äußerst dünne Blättchen wie bei 4a aus. — c) Am besten gelingt das Umlösen aus Pyridin: Beim Verdünnen mit Wasser krystallisiert das Santonin reichlich und charakteristisch aus. Erfassungsgrenze: Bruchteile eines Milligramms.

5. Jodhaltige Jodwasserstoffsäure (zum Teil abweichend von den Befunden van Zijps[1]): Eine Auflösung einiger fein geriebener Santoninkrystalle in Schwefelsäure liefert nach Verdünnung mit 1 Tropfen Wasser und Zusatz von wenig Jod-Jodkaliumlösung schöne Krystalle. Der entstehende Niederschlag wird durch Zusatz einiger Tropfen Aceton wieder gelöst; nach Verdampfen des Lösungsmittels erscheinen prächtige dichroitische Krystalle, meist schöne Vierecke (gelbgrün/farblos) oder Aggregate länglicher Vierecke (dunkelbraun/rot). Später treten auch besenförmige Verzweigungen von schönem Dichroismus auf (vielleicht liegt das Perjodid von sekundär gebildetem Artemisin vor).

6. Von Farbreaktionen empfiehlt Wagenaar vor allem a) die Reaktion von D. Lindo[2]). Statt EisenIII-chlorid kann hierbei eine Spur Ferriammonalaun verwendet werden. — b) Die Farbreaktion mit alkoholischer Kalilauge läßt sich auf dem Objektträger sehr vorteilhaft durch eine Reaktion mit frisch gebranntem Kalk und Glycerin ersetzen. Beim Erhitzen entsteht alsbald eine prächtige Rotfärbung, die auch mikroskopisch gut wahrnehmbar ist. So können rund 2 *mg* Santonin leicht nachgewiesen werden. Die Reaktion ist ebenso spezifisch wie 6a. P. Haas.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. R. Klockmann.

Literatur. Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IV, Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 13, Quantitative Stoffwechseluntersuchungen, Heft 7 (Schluß), Lieferung 462. K. Junkmann, Ein Gaswechselapparat für Kleintiere. H. Pfleiderer und K. Büttner, Methodik der thermoelektrischen Hauttemperaturmessung. R. Rein, Elektrische Gaswechselschreibung an Tier und Mensch. M. Schneider und W. Schoedel, Neuere Methoden der Spirographie und Spirometrie. W. Bothe und H. Wollschitt, Neue Geräte für direkte und indirekte Calorimetrie. 222 Seiten. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1937. Preis geh. RM. 14.—.

Die Entwicklung, die die Methodik der Stoffwechseluntersuchungen in den letzten Jahren erfahren hat, spiegelt sich in den vorliegenden Arbeiten wieder, die für den physiologischen Chemiker von Bedeutung

[1]) a. a. O. — [2]) Pharm. Journ. 8, 464 (1877).

sind. Es sei deshalb an dieser Stelle auf diese neue Lieferung des bekannten Handbuchs verwiesen. R. Fresenius.

p_H-Messungen in biologischen Flüssigkeiten. Zu p_H-Messungen an Körperflüssigkeiten (Harn, Liquor, Magen- und Duodenalsaft) bedienen sich R. Havemann und G. Groscurth[1]) der Glaselektrode unter Verwendung einer Walzenbrücke und des Havemannschen Mikrocapillarelektrometers[2]) in gewöhnlicher Potentiometeranordnung.

Schaltung:

Gesättigte Kalomelelektrode I | KCl-Agar | 0,1 n-HCl ||| Probe | KCl-Agar | Gesättigte Kalomelelektrode II

Membran

Die Verfasser lassen eine kugelförmige Glaselektrode tief in das Analysengefäß eintauchen, wodurch nur 0,75—1,5 *ccm* Flüssigkeit erforderlich sind. Die gesamte Kette ist in einem elektrisch auf 37° geheizten Thermostaten eingebaut; sie liefert ausgezeichnet genaue Werte auch in Fällen, in denen mittels der Chinhydronelektrode unzureichende Ergebnisse erzielt wurden.

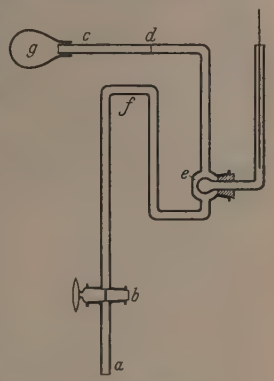


Abb. 23.

Mit dem gleichen guten Erfolg verwendet L. Seekles[3]) die Glaselektrode zur p_H-Bestimmung an biologischen Flüssigkeiten, wie Vollblut, Blutserum, Plasma, Harn, Milch, Schleim, Nährböden usw. Für kleine Substanzmengen erweist sich die Bauform nach D. A. Mac Innes und M. Dole[4]) als vorteilhaft (Röhrchen aus Corning-Glas Nr. 015 von etwa 5 *mm* ⌀ mit Glasmembran am unteren Ende; die Ableitungselektrode besteht aus einem mit Silberchlorid überzogenen Silberdraht, die Füllung des Röhrchens erfolgt mit 0,1 n-Salzsäure). Für Reihenmessungen ist dagegen die weniger zerbrechliche Kugelform nach F. Haber und Z. Klemenziewicz[5]) vorzuziehen. Die Abweichungen gegenüber der Wasserstoffelektrode sind hier allerdings etwas größer; sie machen daher eine Eichreihe erforderlich. Immerhin stellt Seekles wenigstens für den p_H-Bereich von $6{,}2_4$ bis $7{,}7_1$ lineare Abhängigkeit fest. — Für Messungen von Kohlendioxyd abgebenden Flüssigkeiten (Vollblut und Serum) wird die in Abb. 23 wiedergegebene Form des Elektrodengefäßes entwickelt, die sich leicht

[1]) Med. Welt **10**, 367 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 117 (1934); vergl. diese Ztschrft. **99**, 282 (1934). — [3]) Biochem. Ztschrft. **288**, 402 (1936). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 29 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 201 (1931). — [5]) Ztschrft. f. physik. Chem. **67**, 385 (1909); vergl. diese Ztschrft. **80**, 208 (1930).

aus einer 3 *ccm*-Pipette mit engem Saug- und Abflußrohr herstellen läßt. *Handhabung:* Zum Einfüllen taucht man die Spitze a unter die die Versuchsflüssigkeit zweckmäßig bedeckende Paraffinölschicht, während man gleichzeitig bei geöffnetem Hahn b mittels des Gummiballs g einen schwachen Luftstrom durch c hindurchbläst (wodurch das Eindringen von Paraffinöl in die Spitze a verhindert werden soll). Die Probeflüssigkeit wird dann langsam etwa bis zur Marke d eingesaugt, der Hahn b geschlossen und die Spitze a in ein Schälchen mit gesättigter Kaliumchloridlösung getaucht, in dem auch das Verbindungsröhrchen der Kalomelelektrode endet. Während der Messung bleibt der Hahn b — ebenso der Hahn der Kalomelelektrode — geschlossen. Der Apparat kann bei geöffnetem Hahn b durch leichtes Blasen entleert und durch Füllen und Ausblasen mit Wasser gereinigt werden. Die Befestigung der Elektrodenkugel e geht aus der Abbildung hervor. Für temperaturkonstante Bestimmungen läßt sich das Gerät bei f auf dem Rand eines Thermostatengefäßes einhängen. — Folgende Punkte sind für die praktischen Messungen zu beachten: Die Eichung der Elektrodenkugel soll frühestens nach etwa einem Monat erfolgen, da sich die Glasoberfläche zunächst noch etwas ändert. Nach dem Aufbewahren der Elektrode in einer ionenfreien Flüssigkeit ist es erforderlich, Meßpotentiale erst nach einer gewissen Wartezeit — es genügt $^1/_4$ Stde. — abzulesen. Potentialeichungen sind zu Beginn und am Ende einer Meßreihe zu empfehlen. Die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrodenkugel wird durch Adsorption bestimmter Substanzen beeinträchtigt, wobei besonders Eiweißprodukte, wie sie in ausgeprägtem Maße z. B. bei der Messung von Suppenwürzen vorliegen, eine erhebliche Rolle spielen. In diesem Fall ist Spülen der Elektrode mit Wasser allein nicht ausreichend, sondern Reinigen mit kalter Chromsäurelösung erforderlich.

Für Blutplasma, Vollblut und Rückenmarksflüssigkeit wird die Glaselektrode auch von X. Thiesse, M. Verain und A. Ziegler[1]) als brauchbar bezeichnet.

Im Gegensatz zu den vorgenannten Autoren führt J. A. Pierce[2]) auch p_H-Bestimmungen an biologischen Flüssigkeiten mit Hilfe einer Mikrochinhydron-Capillarelektrode aus, die speziell für kleine Flüssigkeitsmengen entwickelt ist. (Apparative Einzelheiten und Meßzahlen von Cerebrospinalflüssigkeit verschiedener pathologischer Fälle im Original.) Die Genauigkeit wird mit der einer gewöhnlichen Chinhydronmessung angegeben; ein Vorteil des Verfahrens liegt in der Schnelligkeit der Bestimmung. R. Klockmann.

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **18**, 203 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1745 (1937). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **117**, 651 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3372 (1937).

Berichtigung.

Im Band **102** muß es auf Seite 235, Zeile 12 von oben heißen: **„0,4 n-Natronlauge"** statt „0,25 n-Natronlauge".

Eine rasch arbeitende Methode, Helium (Neon) in Gasgemischen exakt zu bestimmen.

Von

Erich Schröer.

[Eingegangen am 18. Oktober 1937.]

Vor etwa zwei Jahren untersuchte ich in industriellem Auftrag Erdgasproben auf ihren Heliumgehalt. Das Verfahren, das ich hierzu anwendete, lehnte sich an die bekannte Arbeitsweise von F. Paneth und K. Peters[1]) an, erfuhr jedoch in einigen Punkten eine Weiterentwicklung, so daß sowohl die Genauigkeit gesteigert als auch die Zeit zur Durchführung der Bestimmung wesentlich verkürzt wurde. — Ganz vor kurzem ist von K. Peters und Mitarbeitern[2]) ebenfalls eine Weiterentwicklung des Verfahrens veröffentlicht worden; da beide Weiterentwicklungen keineswegs gleich ausgefallen sind und sich meine Arbeitsweise in wesentlichen Punkten von der von Peters und Mitarbeitern unterscheidet, so soll die Veröffentlichung meiner Methode nicht mehr hinausgezögert werden.

Für den Analytiker ist es immer ein Gefühl der Beruhigung, wenn er sich über die Grundlagen, Fehlerquellen, Korrekturen und Genauigkeitsgrenzen der Methode, soweit sie irgend als wesentlich für diese erkennbar sind, durch Versuche gesichert weiß und durch Vorgabeanalysen die Tragfähigkeit seiner Methode geprüft hat. Das Fehlen dieses Sicherheitsfaktors ist ein Mangel, der allen bisherigen Verfahren anhaftet, so daß der Unerfahrene über die Leistungsfähigkeit zunächst kein rechtes Bild erhält[3]). Ziel dieser Untersuchung war, für die Adsorptionsanalyse die grundsätzlichen Fehlermöglichkeiten zu untersuchen und festzulegen sowie durch Vorgabeanalysen die tatsächliche Leistungsfähigkeit unter Beweis zu stellen.

Ein derartiges Vorgehen ist besonders deshalb nicht überflüssig, weil für den Sorptionsvorgang eine ganze Anzahl von Phänomenen

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **134**, 353 (1928); F. Paneth, H. Gehlen und K. Peters, Ztschrft. f. anorg. Chem. **175**, 383 (1928). — [2]) K. Peters, Ztschrft. f. physik. Chem., A **180**, 44 (1937). — [3]) Es wird meist angegeben, daß mit der betreffenden Methode der Heliumgehalt der Luft „richtig" gefunden wurde; dieser ist aber bisher keine Fundamentalzahl und stellt zudem nur einen Konzentrationswert dar.

bekannt ist, die Einfluß auf das Arbeitsverfahren haben könnten: Gegenseitige Löslichkeitserhöhungen und -erniedrigungen in der Adsorptionsschicht[1]), festere Adsorption des schwerer Adsorbierbaren in der ersten Adsorptionsschicht, wie sie beim Stickstoff-Argongemisch beobachtet wird[2]), Möglichkeit des Vorliegens von Hysteresis der Sorption[3]), festere Adsorption je nach der Reihenfolge der auf das Adsorbens geführten Gase[4]) u. a.

Arbeitsprinzip.

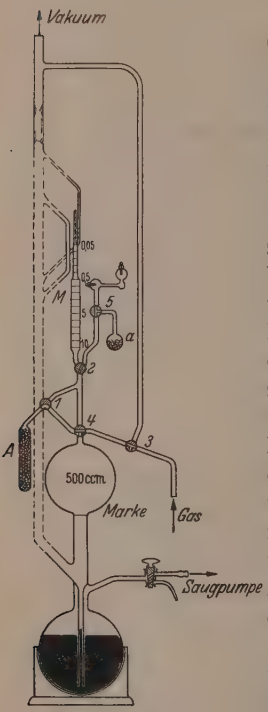


Abb. 24.

Das Prinzip des Arbeitsverfahrens ist die Trennung des Heliums von Stickstoff, Sauerstoff, Methan und anderen Begleitern durch deren Adsorption an Silicagel. (Es könnte auch A-Kohle genommen werden; wenn man jedoch auf eine ungeänderte Wiedergewinnung der Gase Wert legt, so ist Silicagel vorzuziehen; seine Sorptionseigenschaften liegen zudem nicht allzusehr unter denen der besten A-Kohlen.) Wenn man keine großen Mengen Gel vorgeben will — und das vermeidet man zweckmäßig im Interesse kleiner toter Räume und im Interesse eines geringen Kühlmittelverbrauchs — so erzielt man insbesondere beim Vorhandensein von Stickstoff in kurzen Adsorptionszeiten noch keine so weitgehende Druckerniedrigung, daß dessen Partialdruck gegen den des Heliums zu vernachlässigen wäre. Hierzu wird die Gasmenge auf eine wesentlich kleinere, noch unbedeckte Menge Silicagel geführt, die die Absenkung des Stickstoffpartialdruckes auf einen hinreichend tiefen Wert besorgt. Die Prüfung dieses Zustandes erfolgt durch Betrachtung des Emissionsspektrums; hierbei sind kleine Mengen Stickstoff neben großen Mengen Helium immer noch erkennbar.

Apparatur.

Die apparative Ausgestaltung dieses Gedankens wird durch den in Abb. 24 dargestellten Glasapparat verwirklicht. Mit einer Art Mc Leod-

---

[1]) Vergl. I. Kritschewsky, Ztschrft. f. anorg. Chem. **216**, 253 (1934). — [2]) G. Damköhler, Ztschrft. f. physik. Chem. B **23**, 69 (1933). — [3]) W. A. Patrick, Colloid Symposium Monograph **7**, 129 (1930); L. M. Pidgeon, Canad. Journ. Res. **10**, 713 (1934). — [4]) Vergl. B. Lambert und H. St. Heaven, Proc. Roy. Soc. of London Ser. A **153**, 584 (1936).

Manometer von 500 *ccm* Kugelinhalt ist durch die Hähne 4 und 1[1]) das große Adsorptionsrohr A verbunden, das mit etwa 10 *g* Silicagel von Hirsekorngröße beschickt ist; diese Menge reicht aus, um bei T = 90° 500 *ccm* Stickstoff mit einem Partialdruck von etwa 0,25 *mm* Quecksilbersäule durch Adsorption zu binden; das Volumen der Zwischenräume beträgt 5,30 *ccm*, das sind bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs 4,47% des Kugelvolumens. (Diese Größe kann natürlich recht genau ermittelt und später in Rechnung gesetzt werden.) Die Gasprobe wird über die Hähne 3 und 4 in die evakuierte Kugel gedrückt; das Rohrstück zwischen den Hähnen 3 und 4 bleibt zum Schluß mit Quecksilber gefüllt. — Zur Adsorption wird das ganze Gasvolumen in das Rohr A gedrückt. Nach erfolgter Adsorption — man wartet das Gleichgewicht nicht ab, vielmehr ist nach $^1/_2$ Stde. der Druck schon genügend erniedrigt — läßt man kurze Zeit (5 min) gegen das Kugelvolumen desorbieren. In dieser Zeit stellt das Helium seinen richtigen Druck ein durch Ausdehnung gegen das Kugelvolumen sowie durch Desorption geringer Mengen. Auch Peters[2]) hat schon auf den Vorteil hierbei hingewiesen, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht des Stickstoffs in dieser Zeit nicht einstellt, so daß man in der Kugel einen kleineren Stickstoffdruck als den Sättigungsdruck zum Weiterarbeiten behält. Man legt also nach 5 min den Hahn 1 um und drückt die in der Kugel sich befindende Gasmenge durch die Hähne 4 und 2 in das kleine Adsorptionsgefäß a. Man kann zwar aus dem großen Adsorptionsgefäß durch mehrmaliges Ausdehnen gegen das Kugelvolumen das Helium quantitativ in das kleine Rohr überführen — Peters und Mitarbeiter bevorzugen diese Methode des Abpumpens[3]) —, jedoch ist das nicht erforderlich; denn man kann unschwer das Volumen des toten Raumes von A genau ermitteln, errechnet sodann die verbliebene Heliummenge und vermeidet damit eine unnötige Verlängerung der Arbeitsdauer. Nach einiger Zeit öffnet man die Verbindung zu dem Entladungsrohr (Hahn 5) und prüft das Spektrum; sobald die Stickstoffbanden ganz verschwunden sind, dehnt man durch entsprechende Stellung des Hahnes 2 das Gas gegen das Meßrohr M aus[4]). Hier wird in der für Mc Leod-Manometer üblichen Art und Weise die Capillardepression ausgeschaltet und das Volumen unter einem bestimmten Druck bestimmt, woraus die

---

[1]) Die Hahnbohrungen sind alle ziemlich weit gehalten (2 *mm*), damit keine Schwierigkeiten durch hängenbleibendes Quecksilber auftreten. — [2]) a. a. O. — [3]) K. Peters, a. a. O., S. 44; mit dieser Methode sind die Autoren auch sehr erfolgreich in der Trennung von Kohlenwasserstoffen gewesen [vergl. K. Peters und W. Lohmar, Beih. d. angew. Chem. Nr. 25 und Brennstoffchemie **18**, 41 (1937)] sowie in der Trennung der Wasserstoff-Isotopen [Ztschrft. f. physik. Chem. A **180**, 51 (1937)]. — [4]) Man kann natürlich auch durch mehrmalige (3mal) Ausdehnung gegen die Kugel das Gas quantitativ in das Meßrohr überführen, doch kostet das mehr Zeit und birgt die Gefahr in sich, daß wieder desorbierender Stickstoff mitgenommen wird.

Normal-Kubikzentimeter leicht errechnet werden. Zu dieser Zahl *ccm* Helium kommen als Korrekturgrößen hinzu: 1. das Volumen im Entladungsraum und kleinen Adsorptionsrohr a, 2. die im großen Rohr A verbliebene Menge (einige $^0/_0$) und 3. als Korrektur (bei Helium zweiter Größe, beim Neon jedoch nicht) die durch Adsorption an das Gel besonders in a gebundenen und damit der direkten Messung entgangenen Mengen (einige $^0/_{00}$). — Apparatur und Meßrohr sind so dimensioniert, daß als obere Grenze 2 Normal-*ccm* Helium in 500 *ccm* Gas mit $\pm 0{,}3$ bis $0{,}5^0/_0$ bestimmt werden können, 0,01 *ccm* in der gleichen Menge Gas mit $\pm 1^0/_0$; 0,001 *ccm* mit $\pm 10\%$ und so fort. Dadurch ist die Leistungsfähigkeit der Apparatur jedoch nicht begrenzt, denn an Helium reichere Gasmengen können mit kleinerem Partialdruck eingefüllt oder in definierter Weise mit reinem Sauerstoff, Stickstoff oder ähnlichen Gasen verdünnt werden; kleinere Mengen können — vorausgesetzt, daß genügend große Mengen von dem zu untersuchenden Gasgemisch für die Analyse zur Verfügung stehen — dadurch genauer bestimmt werden, daß mehrfach abgemessene Mengen in die Apparatur gegeben und in A adsorbiert und die über den ersten Adsorbaten stehenden Gasmengen im kleineren Adsorptionsrohr a „gespeichert" werden; diese werden dann gemeinsam gereinigt und gemessen. Beim Arbeiten nach diesem Prinzip ist der Methode dann überhaupt keine untere Grenze gesetzt.

Methodische Grundlagen.

Grundlegende Daten für die Methode sind augenscheinlich

a) die Mengen Helium (bezw. Neon), die unter den vorkommenden Drucken und Temperaturen am Gel adsorbiert werden; Angaben hierüber für Silicagel sind sehr unvollständig [für $T = 89{,}86^0$; $p = 0{,}31$ bis $2{,}06 mm$ Quecksilber[1])], diese mußten also durch Versuche beschafft werden;

b) die Stickstoffdrucke, die bei bestimmten vorgegebenen Mengen über dem Adsorbat bei den Arbeitstemperaturen und -zeiten stehen bleiben; auch diese sind unbekannt; wie sich bei den Versuchen hierzu und in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern[2]) herausgestellt hat, ist es etwas schwierig, für größere Mengen den wirklichen Gleichgewichtsdruck einzustellen; es wurden deshalb die Drucke bestimmt, die bei den Arbeitsbedingungen sich einstellen: $^1/_2$ bezw. $^1/_4$ Stde. adsorbieren, 3 min, 5 min, bezw. 15 min desorbieren lassen.

c) die Geschwindigkeiten der Desorption von Helium, Neon und Stickstoff. Hier konnten die Erfahrungen von Peters und Mitarbeitern[3]) bestätigt werden, nämlich daß in den Zeitabläufen, die bei der Arbeitsmethode eingehalten werden, Helium (bezw. Neon) seinen Gleich-

[1]) W. D. Urry, Journ. Physical Chem. **36**, 1831 (1932). — [2]) K. Peters und K. Weil, Ztschrft. f. physik. Chem. A **148**, 12 (1930). — [3]) K. Peters, Ztschrft. f. physik. Chem. A **180**, 79 (1937).

gewichtsdruck einstellt, Stickstoff (und erst recht andere Gase) dagegen im wesentlichen ohne Desorption am Gel verharren, wenn sie bei höheren Drucken wenigstens 1 Stde., bei niederen $^1/_2$ Stde., gegebenenfalls auch weniger, bei der Adsorptionstemperatur mit dem Gel im Kontakt waren; die geringen Mengen Stickstoff, die — sei es durch Desorption, sei es infolge noch nicht vollständiger Adsorption — verbleiben, sind nicht so reproduzierbar, daß man mit ihnen rechnerisch umgehen könnte.

Die Adsorption des Heliums am Silicagel zeigt das Schaubild Abb. 25. In diesem sind für $T = 77^0$ und $T = 90^0$ die Logarithmen der adsorbierten Mengen (N-*ccm* Gas/1 *g* Gel) gegen die Logarithmen der

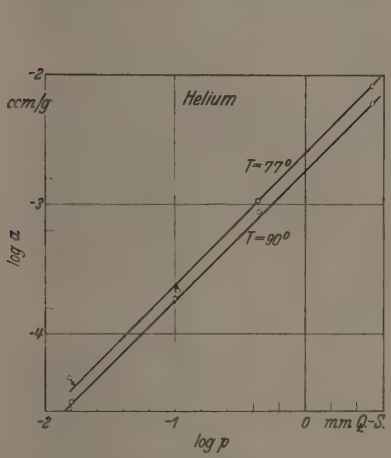


Abb. 25.

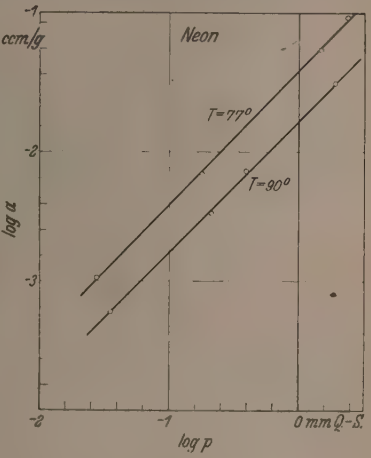


Abb. 26.

darüberstehenden Drucke (*mm* Quecksilber) abgetragen. Diese Abtragung ergibt bekanntlich gerade Linien. Die benutzte Menge Gel betrug 8,7 *g*, bei 360° ausgeheizt. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte in $^1/_4$ Stde.; die Werte bei kleinen Drucken sind nicht mehr so genau, da es sich hier schon um sehr kleine Mengen handelt.

Im nächsten Schaubild, Abb. 26, ist das gleiche für Neon geschehen. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte in weniger als $^1/_2$ Stde., die Messungen waren gut reproduzierbar.

Die Stickstoffrestdrucke unter Arbeitsbedingungen ergeben sich aus der Zusammenstellung Seite 166 (Mengen in *ccm*).

Die Gleichgewichtsdrucke des Stickstoffs sind sicherlich sehr niedrig, für 50 *ccm* Gas/*g* Gel in der Größenordnung einiger Hundertstel *mm* Quecksilber, für 10 *ccm* Gas/*g* Gel unter einem Zehntausendstel *mm* Quecksilber. Man ersieht daraus, daß sich die Gleichgewichtsdrucke

nicht sehr rasch einstellen, daß aber nach 15 bezw. 30 min bei höheren Drucken, für den Zweck hinreichend niedrige Teildrucke erreicht werden.

Temp. ° absol.	N-Vorgabe in *mm* Hg	Dauer der Adsorption in min	Desorbierte Menge nach min 3	5	10	55
77	500	30	—	0,37	—	—
		nach 5 × 30	—	0,077	—	—
	500	15	0,0033	—	—	—
		nach 3 × 15	0,0017	—	—	—
	230	25	0,0007	—	—	—
		nach 3 × 15	0,0004	—	—	—
		85	—	—	—	0,000043
	117,5	15	—	0,001	—	—
		weitere 15	—	0,0006	—	—
90	500	30	—	0,201	—	—
		weitere 30	—	0,075	—	—
	230	15	0,006	—	—	—
		weitere 15	0,0065	—	—	—
		„ 15	0,0072	—	—	—
		„ 15	—	—	0,0102	—
	117,5	15	—	0,0017	—	—

Die Beleg-Analysen für Helium-Gasgemische.

1. Vorgabe: 1,255 Normal-*ccm* + Stickstoff von 500 *mm* Q.S. (≙ 260 Normal-*ccm*). Im Rohr A 1 Stde. bei T = 77° adsorbiert, sodann 5 min gegen das Kugelvolumen desorbiert, nach a zur 2. Adsorption gedrückt und nach 20 min gegen das Meßrohr ausgedehnt.

0,636 *ccm* × 1,850 (Verhältnis M + a : a) = 1,176
\+ in a adsorbiertes Helium . . = 0,030
1,206
\+ 4,47% (He in A verblieben) . . 0,054
1,260
$\Delta = + 0{,}32\%$

2. Vorgabe: 0,1334 Normal-*ccm* + Stickstoff von 500 *mm* Q.S. (≙ 260 Normal-*ccm*). Im Rohr A 1 Stde. bei T = 77° adsorbiert, sodann 5 min gegen das Kugelvolumen desorbiert, nach a zur 2. Adsorption gedrückt und 20 min gegen das Meßrohr ausgedehnt.

$$0{,}663 \times 1{,}850 \ldots = 0{,}1226$$
$$+ \text{ in a adsorbiertes Helium } \ldots = 0{,}0052$$
$$0{,}1278$$
$$+ \ 4{,}47\% \text{ (He in A verblieben) } \ldots \ 0{,}0057$$
$$0{,}1335$$
$$\Delta = + 0{,}1\%$$

3. Vorgabe: 0,0162 Normal-*ccm* + Stickstoff von 500 *ccm* Q.S. (≙ 260 Normal-*ccm*). Im Rohr A 30 min bei $T = 90^0$ adsorbiert, sodann 3×3 min in Abständen von 10 min gegen das Kugelvolumen desorbiert [0,0259, 0,0296, 0,0316 *ccm*[1])]; nach 30 min Adsorption im Rohr a und Ausdehnung gegen das Meßrohr:

$$0{,}00864 \times 1{,}882 \text{ (Verhältnis M + a : a bei } T = 90^0) = 0{,}01626$$
$$\Delta = + 0{,}4\%$$

4. Vorgabe: 0,0017 Normal-*ccm* + Stickstoff von 500 *mm* Q.S. (≙ Normal-*ccm*). Im Rohr A 20 min bei $T = 90^0$ adsorbiert, sodann 3×3 min in Abständen von etwa 10 min gegen das Kugelvolumen desorbiert (0,0843, 0,106, 0,1275 *ccm*); nach 20 min Adsorption im Rohr a und 3 min Verbindung zum Meßrohr:

$$0{,}001 \times 1{,}882 = 0{,}0019$$
$$\Delta = + 10\%.$$

Wie man sieht, sind die Analysen auch durchführbar, wenn man die Absorptionsgefäße (A und a) mit flüssigem Sauerstoff kühlt; dann erfolgt zwar im Gefäß A keine so starke Erniedrigung des Stickstoff-Partialdrucks wie bei der Kühlung mit flüssigem Stickstoff, im Rohr a wird jedoch auch bei Sauerstoffkühlung der Partialdruck in einem für die Analyse ausreichenden Maß abgesenkt, da es sich ja hier nur um die Absorption kleiner Mengen handelt. Der Zeitbedarf einer Analyse beträgt 1 bis $1^1/_2$ Stde. Das Verfahren ist weiterhin auf Neon ausgedehnt worden. Auch hierzu ist es geeignet, wie die nachfolgenden Beleganalysen zeigen; Versuchsbedingungen, bei denen die Besetzungsdichte des Gels im Rohr A nicht die normale ist, Beispiel b, zwingen zu einer geringen Abänderung des Arbeitsverfahrens.

Beleg-Analysen mit Neon-Stickstoff-Gemischen.

a) Vorgabe: 0,02858 Normal-*ccm* + Stickstoff von 400 *mm* Q.-S. (≙ 200 Normal-*ccm*). Im Rohr A $1^1/_2$ Stdn. bei $T = 77^0$ adsorbiert, sodann 60 min Adsorption in Rohr a und Ausdehnung gegen das Meßrohr.

---

[1]) Diese Werte sind hier nur des Interesses halber ermittelt worden, in der Analyse werden sie nicht ermittelt.

0,00693 × 1,946 (= Verhältnis M + a : a) . . . . = 0,01348
Dazu vom Gel in a adsorbiert (bei p = 0,485 *mm*
Q.-S.: 0,021 *ccm* He/*g*; 0,67 *g*) . . . . . = 0,0140
0,0275
Dazu im Rohr A verblieben (Rohr A = 4,47%
vom Kugelvolumen bei T = 77°) . . . . . 0,0012[1])
0,0287
= + 0,4%

b) Vorgabe: 0,0236 Normal-*ccm* Neon + Stickstoff von 100 *mm* Q.-S. (≙ 52 Normal-*ccm*). Im Rohr A 1½ Stdn. bei T = 77° adsorbiert, sodann 15 min gegen das Kugelvolumen desorbiert . = 0,01830
nochmals 15 min gegen die leere Kugel desorbiert . 0,00486[2])
0,02316
nach 60 min Adsorption in Rohr a und Ausdehnung
gegen das Meßrohr: 0,00551 × 1,946 . . . . . = 0,0107
Dazu vom Gel im Rohr a adsorbiert (bei p = 0,385 *mm*
Q.-S.: 0,0162 *ccm* He/*g*) . . . . . = 0,0109
0,0216
Dazu in Rohr A verblieben (von der 2. Desorption) 0,0002
0,0218
= − 7,6%

Bei der Analyse von Neon-Gasgemischen fällt die Adsorption im kleinen Adsorptionsrohr stärker ins Gewicht; ist so wenig Begleitgas vorhanden, daß keine normale Besetzungsdichte des Gels in A erreicht wird, wie in Versuch b, so bleiben auch in A merkliche Mengen Neon adsorbiert, die man zweckmäßig durch eine zweite Ausdehnung gegen das Kugelvolumen der Messung zuführt.

Das erhebliche Gewicht, das die Korrekturen hier annehmen, behaftet die Ergebnisse mit einem größeren Maß von Unsicherheit; diesem Umstand läßt sich aber noch etwas steuern, wenn man die Korrekturgrößen noch etwas genauer bestimmt, was möglich ist, und die Apparatur insofern abändert, als man in a die Menge Sorptionsmittel noch verringert.

Liegen Helium und Neon gleichzeitig vor, so gewinnt man nach diesem Verfahren die Summe beider Gase; nach einem früheren Vorschlag[3])

[1]) Durch nochmalige Desorption gemessen: 0,00095. — [2]) Dieser Wert ist größer als die 4,47%, die dem toten Raum nach in A verblieben sein sollten; bei dieser hier absichtlich so gering gewählten Besetzungsdichte wird Neon adsorbiert in A gehalten; bei dem durch die 0,0183 *ccm* hier sich einstellenden Druck von 0,033 *mm* Q.-S. wäre das 0,01 *mm*; die Hälfte der Besetzungsdichte, wenn nur Neon vorhanden wäre, wird immerhin erreicht. — [3]) E. Schröer, Chem. Fabrik **7**, 113 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 193 (1935).

kann man ihr gegenseitiges Verhältnis aus der Zähigkeit des Gemisches, die man auch mit kleinen Mengen unschwer bestimmen kann, eindeutig ermitteln.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe Helium (Neon) in Gasgemischen, aus denen vorher nur der Wasserstoff entfernt sein muß, von allen anderen Begleitern durch ein über Paneth und Peters weiterentwickeltes Adsorptionsverfahren schnell und exakt bestimmt werden kann. Das Prinzip besteht darin, dem Gasgemisch zunächst eine größere Menge und danach eine kleine frische Menge Adsorptionsmittel zu bieten; die zweite kleine Menge bewirkt die Absenkung des Partialdruckes der Begleitgase auf einen Wert, der die Bestimmung nicht mehr beeinträchtigt. Das Verfahren ist auf beliebig große und unbegrenzt kleine Mengen Helium anwendbar.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Nachweise verwandter Elemente nebeneinander in einem Tropfen.

Von

Gerhard Kramer, Hamburg.

[Eingegangen am 11. November 1937.]

II. Mitteilung[1]): Der mikrochemische Nachweis von Aluminium und Beryllium mittels Ammoniummolybdats.

I. Aluminium als Aluminiummolybdat.

C. van Zijp[2]) hat mikrochemische Nachweise einer ganzen Reihe von Kationen mit Hilfe von Ammoniummolybdat veröffentlicht. Unter ihnen befindet sich auch das Aluminium. van Zijp stellt gerade dessen Nachweis als unempfindlich und nicht spezifisch genug hin. Da jedoch in derselben Arbeit die Bemerkung enthalten ist, das Aluminiummolybdat krystallisiere sehr leicht aus, so reizte der Widerspruch zwischen Unempfindlichkeit und leichtem Auskrystallisieren zu einer Nachprüfung der Angaben. Im Verlauf dieser Nachprüfung zeigte es sich, daß noch 0,3 μg Al im Tropfen (gleich 0,03 ccm) einer schwach sauren Lösung des Nitrats oder des Chlorids mit Leichtigkeit nachzuweisen sind. Der mikrochemische Nachweis von Aluminium als Molybdat übertrifft dabei die Caesiumalaun-Reaktion (0,35 μg) durch leichteres Auskrystallisieren. Die Bildung der farblosen vierseitigen Platten des Aluminiummolybdats

[1]) I. Mitteilung: Diese Ztschrft. **109**, 16 (1937). — [2]) Pharm. Weekbl. **72**, 414 (1935); vergl. diese Ztschrft. **109**, 195 (1937).

(Abb. 27) verläuft nämlich bedeutend schneller und zuverlässiger als die Abscheidung der Oktaeder des Caesiumalauns mit seiner bereits von N. Schoorl beklagten Neigung zu übersättigten Lösungen. Eine genauere Arbeitsvorschrift findet der Leser weiter unten angegeben.

Im Anschluß wurden Nachprüfungen der Störungen durch verwandte Elemente, namentlich durch Elemente der III. Analysengruppe, vorgenommen. van Zijp fand, daß derartige Elemente als Molybdate mit gleicher Krystallform auszukrystallisieren vermögen und schlug daher eine Abtrennung der störenden Elemente der III. Gruppe durch Fällen mit Kaliumferrocyanid vor, um im Anschluß daran das Filtrat auf Aluminium zu prüfen. Eigene Erfahrungen sprechen dafür, diese Trennung zu unterlassen. Zunächst wurden gleichfalls schwach saure Lösungen von $Zn^{\cdot\cdot}$, Cr (als Cr_2O_7), mit denen ja $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ während einer Analyse in einer Untergruppe der Ammonium - Ammoniumsulfidfällung vergesellschaftet vorliegt, untersucht. Zinklösungen geben mit Ammoniummolybdat überhaupt keine Krystallisation. Bichromatlösungen, mit Ammoniummolybdat in Pulverform versetzt, zeigen nach geraumer Zeit am Rande des Tropfens oktaederförmige Krystalle.

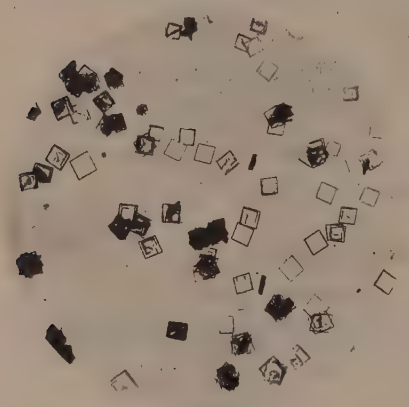


Abb. 27.
Aluminiummolybdat; Vergrößerung: 127fach.

Störungen vermögen allein aufzutreten bei Gegenwart von Kobalt oder EisenIII. In Tropfen von Kobaltlösungen entsteht durch Zusatz von Ammoniummolybdat eine amorphe Fällung, desgleichen in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ enthaltenden Lösungen. Diese Störungen besagen im geregelten Gang einer Analyse nicht viel, da beide Elemente vorher von Al, Zn und Cr abgetrennt werden. Wenn die übliche Trennung in die Untergruppen der III. Gruppe vermieden werden soll, dann ließe sich gegebenenfalls die vorherige Ausfällung dieser zwei Elemente mittels Kaliumferrocyanids vornehmen. Ist außerdem Mangan anwesend, so stört auch dieses Element nicht. Es kommt zur Bildung von Manganmolybdat in Form rotbrauner Tafeln (Abb. 28, S. 171). Hierauf gründet sich ein gleichfalls von van Zijp angegebener mikrochemischer Nachweis für Mangan. Die Platten krystallisieren beim Erwärmen auf dem Wasserbad nur am Rande des Tropfens aus. Ferner ist anzugeben, daß Magnesium-Ion mit Ammoniummolybdat überhaupt nicht auskrystallisiert.

Im Verlauf der vorgenommenen Nachprüfungen gelang es ohne Schwierigkeiten, 0,01% Al neben 1% Zn und 1% Cr nachzuweisen. Der analytische Wert der Aluminiummolybdat-Reaktion dürfte damit feststehen. Es wird darum nachstehend eine genaue Arbeitsvorschrift gegeben:

Zu 1 Tropfen einer schwach sauren 0,1—0,01%igen Aluminiumlösung (bis 0,2 n-salzsauer oder besser salpetersauer, eine schwefelsaure Lösung eignet sich nicht!) wird fein verriebenes Ammoniummolybdat im Überschuß gegeben. Sogleich scheiden sich tafelförmige Krystalle ab,

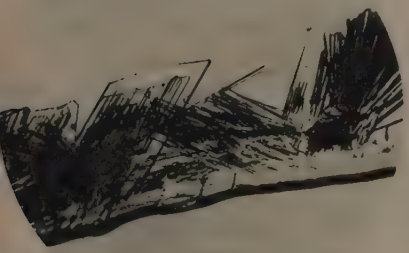


Abb. 28.
Mangan II-molybdat. Krystalle am Rande; Vergrößerung: 127fach.

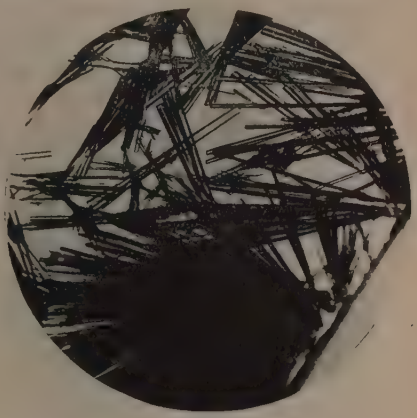


Abb. 29.
Berylliummolybdat aus 0,5 n-Salpetersäure; Vergrößerung: 127fach.

die nach kurzer Zeit eine angeätzte Form annehmen. Neben diesen typischen Vierecken können in konz. Lösungen gleichzeitig die von van Zijp beobachteten Rhomben und sporadisch auch kurze Parallelogramme erscheinen; diese zwei seltener auftretenden Formen des Aluminiummolybdats sind für die Identifizierung wertlos. Die allein typischen Vierecke werden jedoch in jedem Falle ausgebildet.

Absichtlich blieb bisher das Element Beryllium unerwähnt. Im folgenden werden neue Beobachtungen, unabhängig von den Erfahrungen von van Zijp, mitgeteilt.

II. Beryllium als Berylliummolybdat.

Bei dem Forschen nach möglichen Störungen des Aluminiummolybdat-Nachweises wurden auch Berylliumlösungen untersucht. Wie nicht anders zu erwarten war, krystallisiert gleichfalls ein Berylliummolybdat aus, jedoch in vollkommen abweichender Form, und zwar in langen Nadeln (Abb. 29). Weitere Untersuchungen zeigten, wie unten ausgeführt wird, daß Aluminium und Beryllium sich als Molybdate gegenseitig nicht

stören. Ohne vorherige Trennung gelingt noch aus schwach saurer Lösung ein Nachweis von einem Teil Be (0,001 *g* Be in 100 *ccm*) neben 100 Teilen Al (0,1 *g* Al).

Berylliummolybdat vermag in drei verschiedenen Formen auszukrystallisieren. Von diesen ist die Krystallisation in Form gebündelter Strahlen die analytisch zuverlässigste. Außerdem wurden in konzentrierten, nur ganz schwach sauren Berylliumlösungen Rhomboederformen und winzige Sphaeroide beobachtet (Abb. 30). In 0,2 n- bis n-salpetersauren Lösungen treten sie im allgemeinen nicht auf. Im Gegensatz dazu vollzieht sich das Wachstum der bündelförmigen Strahlen in stärker sauren Lösungen bedeutend sicherer und schneller. In noch stärker sauren Lösungen (2 n-salpetersauer) wird jedoch das Wachstum der langen Nadeln wiederum beeinträchtigt. Es bildet sich rund um das Reagens eine käsige Abscheidung, aus der allein Nadeln herauswachsen, während der ganze übrige Teil des Tropfens keine Krystallisation mehr zeigt. Dieselbe Krystallform und die zuletzt besprochenen Erscheinungen wurden von van Zijp für das Thalliummolybdat gefunden. Thallium darf also bei der Prüfung auf Beryllium nicht anwesend sein. Sonst gelingt noch mit Leichtigkeit ein Nachweis von 0,15 μg Be im Tropfen einer 2 n-Salpetersäure. Der Berylliummolybdatnachweis zeigt also eine etwas höhere Empfindlichkeit als die Aluminiummolybdat-Reaktion (0,3 μg).

Abb. 30.
Berylliummolybdat aus 0,2 n-Salpetersäure, konz. Lösung; Vergrößerung: 127fach.

Der große Wert dieses neuen mikrochemischen Nachweises für das Beryllium liegt in seiner vollkommenen Störungsfreiheit gegenüber dem Aluminium. Verwendet man eine 0,5 n- bis n-salpetersaure Lösung von Be und Al nebeneinander, dann krystallisiert Aluminiummolybdat überhaupt nicht aus, wohl aber das Berylliummolybdat. Umgekehrt krystallisiert aus Aluminium-Beryllium-Lösungen allein das Aluminiummolybdat aus, wenn die Säurekonzentration nicht höher als 0,2 n an Salpetersäure ist. In diesem Fall erscheinen also nur die Plättchen des Aluminiumsalzes, während das Beryllium gelöst bleibt. Auch hier gelingt ein Nachweis von 1 Teil Al neben 100 Teilen Be ohne weiteres.

Die zwei Molybdate der verwandten Elemente Aluminium und Beryllium besitzen also verschiedene Krystallformen und Krystallisations-

gebiete, in denen das eine auskrystallisierende Element das andere nicht stört.

Die Arbeitsvorschrift für den mikrochemischen Berylliumnachweis lautet daher auch in Gegenwart von Aluminium wie folgt:

Zu 1 Tropfen einer 0,25 n- bis n-salpetersauren Lösung von Beryllium (zu den Versuchen wurden Lösungen von Berylliumcarbonat verwendet) gibt man feingepulvertes Ammoniummolybdat im Überschuß. Da die gebündelten Spieße zunächst nur um das noch feste Reagens und am Rand des Tropfens zur Ausbildung gelangen, wird das Pulver am besten mehr in die Mitte des Tropfens gebracht. Auf diese Art kann ein größeres Krystallisationsgebiet im Tropfen erzielt werden. Es darf sich keinesfalls die gesamte in den Tropfen gebrachte Menge Ammoniummolybdat lösen.

Über die Störungen des Berylliumnachweises durch die Anwesenheit anderer Kationen läßt sich ein Gleiches sagen wie über den Aluminiumnachweis. Vor allem darf kein Thallium vorhanden sein, da Thalliummolybdat in gleicher Krystallform zur Abscheidung gelangt. Dagegen stört in keinem Fall Magnesium, mit dessen Vorhandensein stets in erster Linie zu rechnen ist neben dem von Aluminium. Auch die Anwesenheit von Titan stört nicht, da Titan keine Fällung mit Ammoniummolybdat gibt. Dagegen würde es gegebenenfalls auch mit Kaliumferrocyanid ausgefällt. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß sich Titan in Gegenwart von Aluminium und Beryllium mikrochemisch mit Kupferron nachweisen läßt. Mit der Ausfällung der verwandten Elemente durch Kaliumferrocyanid muß jedoch bei der Suche nach Beryllium zur Vorsicht geraten werden. Nach A. A. Noyes und W. C. Bray[1]) entgehen nur Mengen von weniger als 20 *mg* Be der Fällung durch Kaliumferrocyanid.

III. Der mikrochemische Nachweis von Beryllium und Aluminium nebeneinander in 1 Tropfen.

Im vorhergehenden wurde mitgeteilt, daß diese beiden Elemente ohne gegenseitige Beeinflussung in vollkommen verschiedenen Konzentrationen mit Ammoniummolybdat zwei ungleichförmige krystalline Niederschläge bilden. Nur darf die jeweils notwendige Säurekonzentration weder über- noch unterschritten werden. Es reizte daher, einen Weg zu finden, um beide Elemente in demselben Tropfen zu gleichzeitiger Krystallisation zu zwingen. Berylliummolybdat krystallisiert noch mit Sicherheit aus 0,25 n-salpetersauren Lösungen aus. Prüft man Tropfen einer Aluminium und Beryllium im beliebigen Verhältnis enthaltenden Lösung dieses Säuregrades, so lassen sich zunächst Vierecke des Aluminiummolybdats wahrnehmen. Die Täfelchen werden nach kurzer Zeit durch die Säure wieder gelöst. Unterdessen beginnt bereits das Wachstum der Strahlenbündel und Nadeln des Berylliummolybdats vom Rande des

[1]) A system of qualitative analysis for the rare elements (1927).

Tropfens aus einzusetzen. Dabei überdecken sie dann vollkommen die letzten noch gebliebenen Vierecke der Aluminiumverbindung (Abb. 31). Nach gewisser Zeit wird die Ausbildung der Berylliummolybdatnadeln ein Ende erreicht haben. Jetzt verdünnt man mit einem Tropfen Wasser und gibt noch einige Körnchen Ammoniummolybdat in die Mitte (!!) des Tropfens; sogleich bilden sich von neuem Vierecke des Aluminiummolybdats, während die Berylliummolybdatkrystalle unverändert bleiben. Es empfiehlt sich, bei der Ausführung des Nachweises möglichst die ganze Zeit mikroskopisch zu beobachten. Dann wird das Wachsen der Vierecke und damit die Gegenwart von Aluminium- neben Berylliummolybdat kaum je zu übersehen sein. Abb. 31 zeigt einen Nachweis von 15 μg Al und 3 μg Be nebeneinander in demselben Tropfen. Die Aufnahme wurde im Anfangsstadium des Wachstums der Berylliumnadeln gemacht.

Abb. 31.
Berylliummolybdat und Aluminiummolybdat nebeneinander; Vergrößerung: 148fach.

Freilich verläuft der Nachweis von Aluminium und Beryllium in einem Tropfen nebeneinander nicht derart regelmäßig, wie der von Kalium, Natrium und Magnesium nebeneinander[1]) oder der von Antimon, Wismut und Zinn in einem Tropfen[2]); dennoch läßt sich nach genügendem Einüben die Sicherheit der Prüfung auf Al und Be in einem Tropfen der oben definierten Säurestärke vollauf verantworten. Die Möglichkeit, diese zwei verwandten Elemente ohne Störungen mikrochemisch mit demselben Reagens überhaupt nachweisen zu können, bietet bereits vor allen anderen Methoden hinsichtlich der Zuverlässigkeit und Einfachheit so erhebliche Vorteile, daß man ruhig die Prüfung mittels zweier Tropfen verschiedenen Säuregrades ausführen kann, denn es fällt doch auf jeden Fall eine vorherige Trennung fort.

Es muß betont werden, daß alle bisher veröffentlichten Berylliumnachweise durch die Anwesenheit von Aluminium, bezw. durch die von Magnesium und Zink gestört oder jedenfalls beträchtlich erschwert werden. Oft führen nur langwierige Trennungen zum Ziel. Allein der

[1]) Siehe G. Kramer, diese Ztschrft. **109**, 16 ff (1937); ferner G. Kramer „Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen" (1937). — [2]) Noch nicht veröffentlicht. Erscheint demnächst.

Nachweis für Beryllium mit Tetraoxyanthrachinon — gegebenenfalls nach vorhergegangener Ausfällung des Aluminiums mit Oxin — führt noch relativ schnell zum Ziel, kann jedoch in Gegenwart von Magnesium zu Täuschungen führen. Ein genau spezifizierter Analysengang für den Nachweis von Beryllium wurde von Noyes und Bray[1]) angegeben und vor einiger Zeit durch A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes[2]) auf eine mikrochemische Basis umgestellt. Ferner sei an die zwei mikrochemischen Nachweise als $BePtCl_6$ bezw. mittels Acetyl-Acetons[3]) erinnert. Beide verlaufen nach meinem Empfinden allzu launisch. Allein der von H. Behrens angegebene Nachweis des Berylliums mittels Kaliumoxalats gelingt äußerst leicht und führt zu großen typischen Krystallen (Abb. 32). Allerdings darf die entsprechende Lösung nur schwach, etwa n-essigsauer sein. Aluminium stört auch in diesem Fall nicht, jedoch soll die Gegenwart von Zink oder Magnesium die Bildung kleinerer Krystalle bewirken, in denen auch die zwei störenden Kationen mit enthalten sein sollen.

Der Verfasser hofft daher aus allem vorhergegangenen den Schluß ziehen zu können, daß der mikrochemische Nachweis von Beryllium und Aluminium nebeneinander, ganz besonders aber der von Beryllium mittels Ammoniummolybdats, manchem Analytiker willkommen sein wird.

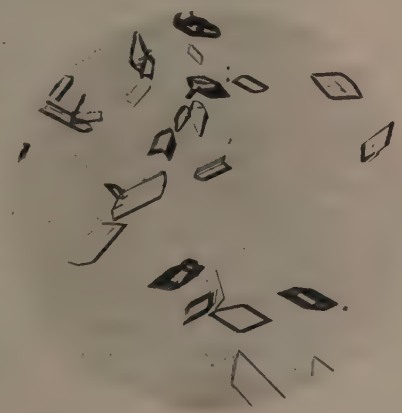


Abb. 32.
Kalium-Beryllium-Oxalat; Vergrößerung: 127fach.

Zusammenfassung.

Entgegen den Auffassungen von van Zijp über den von ihm veröffentlichten Nachweis des Aluminiums mit Ammoniummolybdat wurde gezeigt, daß ein derartiger Nachweis Empfindlichkeit und Störungsfreiheit in hohem Grade vereint.

Der Nachweis durch Ammoniummolybdat konnte auf Beryllium ausgedehnt werden. Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß Aluminium- und Berylliummolybdat in zwei verschiedenen Krystallformen ohne gegenseitige Beeinträchtigung selbst nebeneinander auszukrystallisieren vermögen.

[1]) a. a. O. — [2]) Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 36 (1936). — [3]) C. J. van Nieuwenburg und Miss Ir. G. Dulfer, A short manual of systematical analysis by means of modern drop reactions (1935).

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Böttger für sein stets förderndes Interesse und für die mikrochemische Arbeitsmöglichkeit überhaupt zu danken. Zu Dank verpflichtet bin ich auch der Fa. Otto Perutz, München für die freundliche Überlassung von „Pervola"-Platten zu den Mikrophotographien.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Chemische Abteilung, November 1937.

Eine einfache und rasche Bestimmung des Eisens in Aluminiumlegierungen mit dem Polarisationsphotometer „Leifo".

Von

Kurt Dietrich und Karl Schmitt.

[Eingegangen am 13. November 1937.]

Bei der Analyse von Aluminiumlegierungen mit Hilfe einer schon früher bekanntgegebenen photometrischen Methode der Kupferbestimmung[1]) wurde gefunden, daß mit ihr eine Eisenbestimmung verbunden werden konnte. Diese neue Art der Bestimmung schien wert, näher untersucht zu werden, denn sie steht, wie die Ergebnisse zeigen, der volumetrischen Bestimmung mit Kaliumpermanganat an Genauigkeit und Kurzhandigkeit nicht nach. Überdies war jetzt ihre Bekanntgabe eine Notwendigkeit, da in der letzten Zeit das Bedürfnis nach solchen Schnellmethoden in der Metall-Colorimetrie sehr groß ist, wie zahlreiche Mitteilungen beweisen[2]). Auch für die Beurteilung des reinen Hüttenaluminiums ist diese Bestimmung des Eisens wichtig, denn Legierungen mit Eisen lassen sich nicht so leicht schmieden und walzen wie reines Aluminium. Dieser Begleitbestandteil des Aluminiums, der aus den Eisenoxydbeimengungen des Bauxits stammt, ist daher mitunter unerwünscht. Doch ist auch wieder bei Legierungen für Sonderzwecke ein gewisser Eisengehalt sogar erwünscht, da das Aluminium durch diese Beimengungen härter wird. Wenn man besondere mechanische und physikalische Eigenschaften erzielen will, wie sie die verschiedenartigen Beanspruchungen der Praxis verlangen, übersteigt der Eisengehalt selten 1,5%. Für die Ausarbeitung des Verfahrens war natürlich maßgebend die Erzielung von Zeitersparnis, genügender Genauigkeit und eines geringsten Aufwandes an Reagenzien. Am aussichtsreichsten schien das Verfahren mit Sulfosalicylsäure von L. N. Lapin und W. E. Kill[3]),

[1]) Diese Ztschrft. **106**, 23 (1936). — [2]) Kurt Dietrich und Karl Schmitt, diese Ztschrft. **109**, 25 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Hyg., Infekt.-Krankh. **112**, 719 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 128 (1933).

das von A. Thiel und O. Peter[1]) eingehender auf die colorimetrische Färbung störende Einflüsse untersucht worden war. Die bekannte und für andere Zwecke allgemein angewendete Ammoniumrhodanid-Reaktion, die entweder eine hohe Konzentration an Eisen voraussetzt oder das Ausäthern des Eisenrhodanidkomplexes zur Erzielung einer genügend dichten Färbung zur Colorimetrie bedingt, kam aus den vorher genannten Gründen nicht in Betracht. Auch hat das Arbeiten mit niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln für die Zwecke der Colorimetrie den Nachteil, daß sich auch bei raschem Arbeiten je nach den Arbeitsbedingungen Verluste nicht vermeiden lassen. Die dadurch bedingten Konzentrationsänderungen müssen zwangsläufig die Meßergebnisse verändern. Alle diese Nachteile fallen bei dem vorher genannten Verfahren weg. Die von A. Thiel und O. Peter gestellte Bedingung der kongosauren Reaktion der Lösung war schon durch die nachstehend geschilderte Art der Auflösung gegeben.

Wie bei der Kupferbestimmung wurde 1,0 *g* Späne mit 15 *ccm* Salpetersäure (1:1) unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zum rascheren Lösen des Aluminiums versetzt; die Lösung wurde in einen Meßkolben übergeführt und zum Liter verdünnt. Ein Teil der Lösung — 50 *ccm* — wurde zur bekannten Kupferbestimmung verwendet, während zu weiteren 50 *ccm* 2 *ccm* einer 2 n-Ammoniumchloridlösung und 2 *ccm* einer 20%igen Lösung von Sulfosalicylsäure gegeben wurden. Nach dem Umschütteln trat eine rote Färbung auf; anschließend wurde auf 100 *ccm* verdünnt. Die Lösung war sodann fertig zur Colorimetrie. Die Messungen wurden mit dem bekannten Polarisationsphotometer „Leifo" der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, durchgeführt, dessen Gesamtansicht und optischer Aufbau in einer früheren Arbeit abgebildet sind[2]). Die Beständigkeit der roten Färbung des Sulfosalicylsäurekomplexes wurde nicht näher untersucht, da seine bis 24 Stdn. betragende Beständigkeit für die praktische Bestimmung ausreichen dürfte. Wie aus Tab. I zu entnehmen ist, eignen sich die drei Filter mit den Schwerpunkten 495, 510 und 530 gleich gut zur Photometrie, wie die nahe beieinanderliegenden Extinktionskoeffizienten zeigen.

Tabelle I.

Filter ($\lambda = m\mu$)	Extinktionskoeffizient
495	0,111
510	0,108
530	0,114

[1]) Diese Ztschrft. **103**, 161 (1935). [2]) Diese Ztschrft. **106**, 25, 26 (1936).

Die Bestimmungen wurden unter Verwendung von Filter 510 vorgenommen. Die Wahl fiel auf dieses Filter, weil dessen optischer Schwerpunkt bezw. dessen Maximum der Helligkeit der spektralen Empfindlichkeit des menschlichen Auges nahekommt. Es wird dadurch eine Meßgenauigkeit erreicht, wie sie sonst nur mit den umfangreichen und komplizierten Einrichtungen der objektiven Messung erzielt wird.

Tabelle II.

Nr.	%-Gehalt an Eisen		Extinktionsmodul
	photometrisch	volumetrisch	
1	0,47	0,48	0,075
2	0,57	0,58	0,091
3	0,26	0,25	0,041
4	0,31	0,33	0,049
5	0,68	0,70	0,108
6	0,25	—	0,040
7	0,50	—	0,080
8	1,00	—	0,160
9	1,50	—	0,241

Die Eichlösungen zur Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes und der Festlegung einer Eichkurve (Abb. 33) zur raschen Auswertung der an Legierungen gefundenen Werte wurden durch Verdünnen einer durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnenen Lösung von Mohrschem Salz hergestellt, und zwar wurde als Grenzlösung eine Lösung verwendet, die im Liter maximal 1,5 *mg* Eisen enthielt, entsprechend einem Eisengehalt von 1,5%. Die gefundenen Extinktionskoeffizienten sind in Tab. II unter 6—9 angeführt. Bei versehentlicher Zugabe von etwa 2 *ccm* etwa 2 n-Salzsäure und der üblichen Reagenzien zur colorimetrischen Färbung zeigte sich, daß innerhalb weniger Minuten ein deutliches Abblassen wahrzunehmen war. Auf das Einhalten der Säurekonzentration muß man daher achten, um eine genügend lange Konstanz der Färbung zur Colorimetrie zu erzielen.

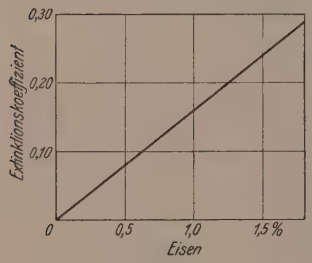


Abb. 33.

Das ganze Verfahren nimmt nur 10 min in Anspruch. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, ist diese photometrische Methode der Eisenbestimmung in Aluminiumlegierungen sehr genau und dem volumetrischen Verfahren gleichwertig.

Untersuchungen über die Zurückhaltung von Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe.

Von

P. N. Raikow.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Sofia.

[Eingegangen am 7. Oktober 1937.]

Bei der Bestimmung der Metalle der Chromgruppe durch Fällen als Hydroxyde wird bekanntlich stets eine kleine Menge des dazu benutzten Alkalis bezw. Ammoniaks so fest von dem gefällten Metallhydroxyd zurückgehalten, daß es auch durch anhaltendes Waschen mit heißem Wasser nicht entfernt werden kann. Da dadurch die Analysenresultate beeinträchtigt werden, so wird bekanntlich bei der Fällung mit Ammoniak das zurückgehaltene Ammoniak durch anhaltendes Glühen des vorher ausgewaschenen Niederschlages vor dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht beseitigt. Dagegen wird bei der Fällung mit Alkalilauge nach Glühen des gewaschenen Metallhydroxyds das Oxyd durch Waschen mit heißem Wasser von dem jetzt herauslösbaren Alkalihydrat befreit und dann wieder gewogen.

Die Ansichten der Chemiker darüber, in welcher Form und auf welche Weise das Alkalimetall von den Metallhydroxyden zurückgehalten wird, gehen weit auseinander. Nach Ansicht einiger Forscher wird das Alkalimetall als Salz der betreffenden Säure „mechanisch zurückgehalten"; andere Autoren nehmen an, daß das Alkalimetall als freies Alkalimetallhydroxyd von dem gefällten Metallhydroxyd „adsorbiert" wird; ferner wird behauptet, das Alkalimetall sei „salzartig" an das gefällte Hydroxyd chemisch gebunden. Die Verschiedenheit der Meinungen einzelner Chemiker darüber zeigt, daß die Frage nach der Zurückhaltung der Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe weiterer Untersuchungen bedarf. Als ein Beitrag dazu sollen die folgenden Untersuchungen dienen, zu denen mir einige Beobachtungen Anlaß gaben, die ich bei meinen früheren systematischen Untersuchungen[1]) über die Wirkung von Kohlendioxyd auf Metallhydroxyde gemacht hatte. Die dazu benutzte spezielle Methode erlaubt nämlich, auch ganz unbedeutende Mengen von CO_2 zu bestimmen, welche durch das untersuchte Metallhydroxyd chemisch gebunden worden sind, neben dem freien, in der Lösung mechanisch gelösten Kohlendioxyd. Es wurde dabei unter anderem gefunden, daß ganz reines Chromihydroxyd auch bei den günstigsten Reaktionsbedingungen mit Kohlendioxyd nicht reagiert, während das mit Ammoniak gefällte und gründlich mit heißem Wasser ausgewaschene

[1]) Chem. Ztg. **28**, 1247 (1904); **31**, 55, 87, 141 (1907); vergl. diese Ztschrft. **53**, 219 (1914).

Chromihydroxyd (bis keine Spur von Ammoniak im Filtrat mehr vorhanden ist) dagegen stets kleine Mengen von Kohlendioxyd bindet, das im Filtrat dann als Ammoniumcarbonat enthalten ist. Die Bildung von solchen in heißem Wasser unlöslichen Verbindungen aus Ammoniak und Chromihydroxyd wird begreiflich, wenn man in Betracht zieht, daß die Anhydrierung der Hydroxyde mehrwertiger Elemente (Metalle und Metalloide) nicht spontan stattfindet, sondern unter Bildung einer Reihe von nur teilweise anhydrierten Zwischengliedern — Anhydrohydraten — vor sich geht. Parallel mit dem Fortschreiten der Anhydrierung findet bei den letzteren auch eine fortschreitende Verminderung der Löslichkeit der neugebildeten Zwischenglieder, eine Erhöhung ihrer Stabilität gegen Wasser usw. und Verstärkung ihrer Acidität statt. So wurden z. B. aus Natriummolybdat (Na_2MoO_4) dadurch, daß man es nach und nach mit immer stärkerer Salpetersäure behandelt, neun verschiedene „Polymolybdänsäuren" hergestellt, deren Salze:

$$Na_2MoO_4(MoO_3),\ Na_2MoO_4(MoO_3)_2 \ldots Na_2MoO_4(MoO_3)_9$$

durch die entsprechend konz. Salpetersäuren nicht zersetzt werden. Aus einer Lösung von Metazinnsäure in Kalilauge werden durch Zufügen verschieden großer Mengen Alkohol mehrere Salze von der Formel $K_2SnO_3.(SnO_3)_n$ erhalten. Bei der Anhydrierung von $Al(OH)_3$ durch Erhitzen „werden die letzten Spuren Wasser erst in der Weißglut entfernt[1])". Offenbar handelt es sich hier nicht um freies Wasser, das dem geglühten Aluminiumoxyd anhaftet, sondern um Konstitutionswasser, das einem sehr hoch anhydrierten Aluminiumhydroxyd, etwa von der Formel $HO - Al_2O_2(Al_2O_3)_n - OH$, angehört.

Auf Grund der obigen Überlegungen und Tatsachen wurden zur Klärung der Frage nach der Form und Art des Zurückhaltens von Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe folgende Untersuchungen angestellt. Hier sollen nur die Versuche mit $Cr(OH)_3$ näher beschrieben werden, während diejenigen mit anderen Metallen dieser Gruppe nur so weit zusammengefaßt mitgeteilt werden, als sie gewisse Abweichungen von den Ergebnissen mit $Cr(OH)_3$ darbieten.

Da es sich bei diesen Versuchen um den Nachweis ganz minimaler Mengen von zurückgehaltenem Alkali handelt, so wurde die Fällung mit Ammoniak vorgenommen, für das wir in der Neßlerschen Lösung ein sehr empfindliches Reagens besitzen, während für Alkalien ein solches nicht bekannt ist.

Versuche mit $Cr(OH)_3$. Eine Lösung von 2 *g* $Cr_2(SO_4)_3$ und 5 *g* $(NH_4)_2SO_4$ in 150 *ccm* Wasser wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und einige Minuten gekocht. Das gefällte Chromihydroxyd wurde

[1]) A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I, S. 563 (1901).

kalt filtriert und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis im Filtrat kein Sulfat-Ion mit $BaCl_2$ mehr nachweisbar war. Das Ammoniak verschwand dabei zum größten Teil früher als die Schwefelsäure; es blieben jedoch Spuren von Ammoniak, die in der Neßlerschen Lösung eine ganz unbedeutende blaßgelbe Färbung hervorriefen. Ihre Intensität änderte sich bei dem weiteren Waschen nicht sichtbar. Dann wurde das Waschen mit heißem Wasser fortgesetzt, wobei das Filtrat kein Sulfat-Ion mehr enthielt[1]), während es mit Neßlerscher Lösung einen starken Niederschlag lieferte, der sich bald absetzte, während die überstehende Flüssigkeit fast undurchsichtig gelb gefärbt blieb. Nach langem Waschen mit heißem Wasser enthielt das Filtrat wieder nur konstante Spuren[2]) von Ammoniak wie vorher, als das Waschen mit kaltem Wasser geschah.

Das soweit gereinigte Chromihydroxyd wurde in etwa 10 *ccm* Wasser suspendiert; dann wurde durch die Suspension bei gewöhnlicher Temperatur 15 min lang Kohlendioxyd geleitet und darauf der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat war wiederum frei von Sulfat-Ion; es lieferte aber mit der Neßlerschen Lösung eine bedeutende Trübung (von Ammoniak herrührend). Als darauf die Behandlung des Chromihydroxyds mit Kohlendioxyd in der Hitze fortgesetzt wurde, war im Filtrat wieder kein Sulfat-Ion nachzuweisen, aber die Ammoniakreaktion war fast dreimal stärker als vorher.

Bei längerer Behandlung des Chromihydroxyds mit Kohlendioxyd in der Hitze konnte kein absolut ammoniakfreies Filtrat erhalten werden, wenngleich die Ammoniakreaktion fortwährend langsam abnahm.

Aus den obigen Resultaten ergibt sich, daß bei der Fällung des Chroms aus Chromisulfatlösung mit überschüssigem Ammoniak sich neben Chromihydroxyd und Ammoniumsulfat zwei[3]) andere Verbindungen bilden, die aus Ammoniak und teilweise anhydriertem Chromihydroxyd bestehen.

Nach der Beseitigung des überschüssigen Ammoniaks und des Ammoniumsulfats mit kaltem Wasser bleiben die Ammoniak-Chromihydroxydverbindungen unlöslich mit dem Chromihydroxyd auf dem Filter zusammen. Die eine Verbindung wird durch heißes Wasser hydrolytisch zersetzt, so daß das Ammoniak ausgewaschen werden kann, während die zweite von dem heißen Wasser nicht verändert wird und auf

[1]) In zwei Fällen enthielten nur die ersten zwei Filtrate Spuren von Sulfat-Ion; die weiteren Filtrate waren aber frei von Sulfat-Ion. — [2]) Wenn das Waschen abwechselnd nacheinander mit heißem und mit kaltem Wasser geschieht, so sind die Filtrate dementsprechend abwechselnd ammoniakhaltig oder ammoniakfrei. — [3]) Ob die beiden Verbindungen sich noch im Anfang bilden, oder ob die zweite sich aus der ersten während des Waschens bildet, ist nicht entschieden. Bekanntlich geht $Fe(OH)_3$ bei Kochen mit Wasser zum Teil in $Fe_2O_2(OH)_2$ über.

dem Filter zusammen mit $Cr(OH)_3$ zurückbleibt. In Form einer solchen, gegen heißes Wasser beständigen Verbindung, die aus teilweise anhydriertem Chromihydroxyd und Ammoniak gebildet ist, wird das Ammoniak durch das Chromihydroxyd bei seiner Fällung zurückgehalten.

Die Unlöslichkeit dieser Verbindung in heißem Wasser und ihre Beständigkeit dagegen zeigen, daß die Anhydrierung des angewendeten Chromihydroxyds so weit fortgeschritten ist, daß seine Acidität etwa derjenigen der Kohlensäure entspricht, von welcher diese Verbindung nur langsam zersetzt wird.

Eine ähnliche Zusammensetzung besitzt auch die durch heißes Wasser hydrolysierbare erste Verbindung, in welcher aber das Chromihydroxyd schwächer anhydriert ist.

Daß das Chromihydroxyd das Ammoniak nicht in Form von Ammoniumsulfat „mechanisch" zurückhält, geht daraus hervor, daß die Filtrate von $Cr(OH)_3$ sowohl beim Waschen mit heißem Wasser als auch nach Behandlung mit Kohlendioxyd kein Sulfat-Ion, sondern nur Ammoniak enthalten.

Daß die Zurückhaltung des Ammoniaks durch $Cr(OH)_3$ nicht durch „Adsorption" stattfindet, folgt daraus, daß es sich in zwei verschiedenen Zustandsformen darin befindet: ein Teil wird durch heißes Wasser leicht dem Chromihydroxyd entrissen, während der andere Teil erst durch Kohlendioxyd langsam entfernt wird. Eine derartige doppelte Adsorptionskraft des Chromihydroxyds gegenüber dem Ammoniak ist sehr unwahrscheinlich. Der verschiedenartige Zustand des durch $Cr(OH)_3$ zurückgehaltenen Ammoniaks kann nur durch seine chemische Bindung mit zwei verschieden stark anhydrierten Chromihydroxyden erklärt werden, weshalb diese auch verschieden starke Acidität besitzen.

Versuche mit $Al(OH)_3$. Das Aluminiumhydroxyd wurde auf dieselbe Weise wie das Chromihydroxyd untersucht. Es verhält sich im allgemeinen wie das letztere: Das durch Ammoniak in Anwesenheit von Ammoniumchlorid gefällte Aluminiumhydroxyd gab nach etwa 15maligem Waschen mit kaltem Wasser ein ammoniakfreies Filtrat. Wurde aber darauf das Waschen mit heißem Wasser fortgesetzt, so gaben die Filtrate von neuem eine starke Trübung mit der Neßlerschen Lösung, und erst nach langem Waschen wurden sie wieder ammoniakfrei. Sie blieben aber auch ammoniakfrei, nachdem das so gereinigte Aluminiumhydroxyd weiter mit Kohlendioxyd auf dieselbe Weise wie das Chromihydroxyd bearbeitet wurde. Daraus folgt, daß das Aluminiumhydroxyd gemäß seiner stärkeren Basizität im Vergleich mit Chromihydroxyd keine gegen heißes Wasser beständige Ammoniakverbindung zu bilden imstande ist, sondern nur eine solche, die durch heißes Wasser völlig hydrolysiert wird.

Versuche mit $Fe(OH)_3$. Eine wäßrige Lösung von $FeCl_3$ und NH_4Cl wurde mit überschüssigem Ammoniak mehrere Minuten gekocht; dann wurde kalt filtriert. Das Ferrihydroxyd lieferte nach längerem Waschen mit kaltem Wasser schließlich ammoniakfreie Filtrate. Bei weiterem Waschen des Ferrihydroxyds mit heißem Wasser gaben die Filtrate nur schwache Ammoniakreaktion. Ebenso schwach war sie auch nach der Behandlung des Ferrihydroxyds mit Kohlendioxyd. Daraus folgt, daß das Ferrihydroxyd sich ähnlich dem Chromihydroxyd verhält; es bildet aber entsprechend seiner stärkeren Basizität nur ganz wenige, in kaltem Wasser unlösliche Ammoniak-Eisenhydroxydverbindungen.

Versuche mit $MnO_2(OH)_2$. Das mit Ammoniak gefällte Mangandioxydhydrat verhält sich ähnlich dem Chromihydroxyd hinsichtlich der Bildung von zwei in kaltem Wasser unlöslichen Ammoniak-Manganhydroxydverbindungen, die nur langsam durch heißes Wasser bezw. durch Kohlendioxyd zerlegt werden.

Bei den bisher mitgeteilten Versuchen wurden die Metallhydroxyde aus den oben erwähnten Gründen stets mit Ammoniak niedergeschlagen. Da aber die Alkalihydroxyde viel stärkere Basen sind als Ammoniak, so ist es mehr als wahrscheinlich, daß auch die Alkalimetalle auf dieselbe Weise wie das Ammoniak (als Alkali-Metallhydroxyde) durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe chemisch zurückgehalten werden.

Die beschriebenen Versuche wurden gemeinsam mit St. Staikow ausgeführt.

Bestimmung des Ammoniakgehaltes in Trinkwasser.

Von

Albert Hansen.

Mitteilung aus Alfred Jørgensens gärungsphysiologischem Laboratorium, Kopenhagen.

[Eingegangen am 11. November 1937.]

Die Methoden zur Ammoniakbestimmung in den „Standard Methods of Water Analysis" (New York 1936), den „Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung" (Berlin 1936) und den „Wasseruntersuchungen Önorm C 9001" (Öna, Österreichischer Normenausschuß, Wien 1932) geben alle Anlaß zu gewissen Einwendungen, und zwar teils hinsichtlich der Genauigkeit der Methoden, teils hinsichtlich ihrer praktischen Ausführung.

Die amerikanische Methode, die Destillation mit einem Phosphatpuffer vom p_H-Wert 7,4 und nachfolgende colorimetrische Bestimmung

des Ammoniaks in den überdestillierten ammoniakhaltigen Fraktionen mit Hilfe von Neßlers Reagens anwendet, ist die genaueste der erwähnten drei Methoden. Es kann jedoch gegen sie der Einwand erhoben werden, daß die Methode eine große Anzahl (etwa 20 Stück) von Neßlerröhrchen und etwa 20 *ccm* Neßlers Reagens je Analyse erfordert.

Bei der deutschen Methode setzt man Neßlers Reagens und 2 *ccm* 50%ige Seignettesalzlösung direkt zu 100 *ccm* der Wasserprobe und vergleicht mit Mischungen von destilliertem Wasser, Ammoniumchloridlösung mit bekanntem Ammoniakgehalt und Neßlers Reagens.

Gegen dieses Vorgehen sind folgende Einwendungen zu erheben: Es ist schwierig, die Eigenfarbe und Unklarheit des Wassers genügend zu entfernen; ferner können bei hartem Wasser 2 *ccm* Seignettesalz eine Trübung nicht verhindern; schließlich muß die Seignettesalzlösung vom Ammoniak beim Stehen mit Neßlers Reagens befreit werden, und man braucht wie bei der amerikanischen Methode eine recht große Anzahl von Neßlerröhrchen zum Vergleich. Ferner muß erwähnt werden, daß man prinzipiell vermeiden soll, dem zu untersuchenden Wasser Chemikalien zuzusetzen, da Ammoniumsalze in den meisten Salzen als Verunreinigung vorkommen.

Die österreichische Methode, bei der das Ammoniak abdestilliert und in 2—3 Fraktionen colorimetrisch mit Neßlers Reagens bestimmt wird, ist mit recht erheblichen Fehlern behaftet:

1. Die bei der Destillation zur Austreibung des Ammoniaks verwendete große Menge Natriumhydroxyd greift etwaige organische Stoffe im Wasser an, so daß dadurch weitere Mengen an Ammoniak entstehen.

2. Die Titrierung selbst, bei der Ammoniak zu verdünntem Neßlers Reagens hinzugesetzt wird, kann nicht durchgeführt werden, ohne daß eine Trübung auftritt, die die Titrierung unsicher macht. Aus diesem Grund erhält man zu niedrige Resultate.

Dagegen hat die Methode den Vorteil, daß sie leicht auszuführen ist und nicht so viele Neßlerröhrchen erfordert wie die vorher erwähnten Methoden. Es wurde daher versucht, eine Methode auszuarbeiten, die das Prinzip der österreichischen Methode bewahrt, aber die erwähnten Fehler vermeidet. Es hat sich gezeigt, daß folgende Methode bei der Untersuchung von Wasser mit bekanntem Ammoniakgehalt so genaue Resultate ergibt, wie man es mit Recht bei einer gewöhnlichen Laboratoriumsuntersuchung von Trinkwasser in Fällen, wo es sich nicht darum handelt, besonders kleine Mengen zu bestimmen, verlangen kann.

Beispiele:

Es wurden drei Wasserproben von redestilliertem, ammoniakfreiem Wasser mit 1,0 bezw. 0,5 und 0,1 *mg* NH_3 (als NH_4Cl) je Liter hergestellt.

Gefunden wurden:

1,04 *mg* NH_3 je Liter
1,10 „ „ „ „
1,05 „ „ „ „
0,50 „ „ „ „
0,52 „ „ „ „
0,50 „ „ „ „
0,14 „ „ „ „
0,14 „ „ „ „
0,12 „ „ „ „

Die Methode ist folgende:

I. Qualitativer Nachweis.

Man setzt zu 10 *ccm* Wasser 2—3 Tropfen Neßlers Reagens (siehe unten).

Ist Ammoniak oder Ammonium-Ion vorhanden, so tritt eine Gelbfärbung auf oder ein gelbbrauner Bodensatz.

II. Quantitative Bestimmung.

Erforderliche Reagenzien und Spezialapparate:

Magnesiumoxyd p. a.

Eine Lösung von 2,966 *g* Ammoniumchlorid p. a. in 1 *l* ammoniakfreiem Wasser. Das zu verwendende Ammoniumchlorid muß vor dem Wägen fein gerieben und einige Stunden bei 97—99° getrocknet werden. Die Lösung, Stammlösung genannt, enthält 1 *mg* NH_3 je *ccm*.

Neßlers Reagens (hergestellt nach der Vorschrift in Önorm C 9001, Wien 1932).

Die notwendige Anzahl von Neßlerröhrchen.

Zunächst wird eine Lösung von 1 Teil Stammlösung und 9 Teilen ammoniakfreiem, destilliertem Wasser hergestellt, die man verdünnte Stammlösung nennt; sie enthält 0,1 *mg* NH_3 je *ccm*.

In den Destillationskolben eines Kjeldahl-Destillationsapparates, Modell A. C. Andersen und B. N. Jensen[1]), gibt man 500 *ccm* ammoniakfreies, destilliertes Wasser, 0,50 *g* Magnesiumoxyd und einige Stücke granulierten Bimsstein. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, werden 200 *ccm* abdestilliert und dann in zwei Neßlerröhrchen 2×50 *ccm* Destillat aufgefangen. Diese nennt man Blindproben 1 und 2.

Nach Abkühlung wird der Inhalt des Destillationskolbens mit 50 bis 200 *ccm* der zu untersuchenden Wasserprobe gemischt und gegebenenfalls mit ammoniakfreiem, destilliertem Wasser auf etwa 400 *ccm* verdünnt. Man setzt den Apparat schnell zusammen und destilliert je nach der Ammoniakmenge 50 *ccm* langsam in drei oder vier Neßlerröhrchen.

[1]) Diese Ztschrft. **67**, 430 (1925/26).

Zu sämtlichen Destillaten der Wasserprobe und zu der einen Blindprobe setzt man 1 *ccm* Neßlers Reagens; es muß jetzt mindestens ein Neßlerröhrchen, welches Destillat der Wasserprobe enthält, vorhanden sein, dessen Inhalt die gleiche schwach gelbe Farbe hat wie das Destillat vom destillierten Wasser.

Zur Blindprobe tröpfelt man langsam und unter Rühren verdünnte Stammlösung aus einer 5 *ccm*-Mikrobürette, bis der Inhalt des Glases die gleiche Farbe hat wie der Inhalt in demjenigen Neßlerröhrchen, das die kleinste Menge Ammoniak enthält; dann wird der Stand der Bürette abgelesen. Man tröpfelt weiter verdünnte Stammlösung hinzu, bis man den gleichen Farbton erhält wie in dem Glas mit der nächst größeren Ammoniakmenge, worauf der Stand der Bürette wieder abgelesen wird, und so weiter, bis man den Farbton in dem Glas mit der größten Ammoniakmenge erhält, d. h. in dem Glas, in dem sich das erste Destillat von der Wasserprobe befindet.

Der Stand der Bürette muß also nach Beendigung jeder Titrierung abgelesen werden, und die Ablesungen werden stets vom Ausgangspunkt berechnet. Die Ablesungen werden addiert, und die Summe ergibt die Menge der verdünnten Stammlösung, die der überdestillierten Menge Ammoniak entspricht.

Die Titrierung in dem Glas, welches die größte Ammoniakmenge enthält, bereitet oft Schwierigkeiten, da beim Zutropfen einer größeren Menge Ammoniumchlorid zum verdünnten Neßler-Reagens Trübung entsteht und die Resultate zu niedrig werden. Die Titrierung wird dann folgendermaßen korrigiert:

Zu dem Inhalt des zweiten Neßlerröhrchens mit der Blindprobe wird die Menge verdünnte Stammlösung zugesetzt, die bei den oben erwähnten Titrierungen verwendet worden ist; dann wird die Mischung umgerührt. Darauf wird unter Umrühren 1 *ccm* Neßlers Reagens hinzugesetzt, und aus der Bürette wird jetzt wie oben beschrieben verdünnte Stammlösung zugetröpfelt, bis die Farbe erreicht ist, die der Inhalt des Glases mit dem ersten Destillat zeigt. Die jetzt verbrauchte Anzahl *ccm* wird in der oben erwähnten Berechnung angewendet.

Falls das erste Destillat so viel Ammoniak enthält, daß das Destillat nach Zusatz von Neßlers Reagens dunkelbraun wird oder sich ein Bodensatz bildet (d. h. wenn es mehr als 0,4 *mg* NH_3 enthält), dann muß der Versuch noch einmal mit einer kleineren Menge der Wasserprobe wiederholt werden, die mit ammoniakfreiem, destilliertem Wasser zu verdünnen ist.

Sind x *ccm* der Wasserprobe verwendet worden und ist die Summe der bei den Titrierungen gefundenen Mengen verdünnte Stammlösung y *ccm*, so enthält die Wasserprobe:

$$y \cdot \frac{1000}{x} \cdot 0{,}1 \text{ mg } NH_3 \text{ je } l.$$

Falls die Wasserprobe mehr als 10 *mg* NH_3 je *l* enthält, so muß das ammoniakhaltige Destillat in einer abgemessenen Menge 0,1 n-Salzsäure aufgefangen werden; man findet dann diese größere Ammoniakmenge durch Zurücktitrieren mit 0,1 n-Natriumhydroxydlösung unter Verwendung von Methylrot als Indikator.

Sind x *ccm* der Wasserprobe verwendet worden und sind y *ccm* 0,1 n-Salzsäure verbraucht worden, dann enthält die Wasserprobe:

$$y . \frac{1000}{x} . 1{,}7\ mg\ NH_3 \text{ je } l.$$

Einige Ammoniakbestimmungen in filtriertem Wasser von den Kanälen in „Frederiksberg Have" wurden auf diese Weise vorgenommen.

1. Nach obiger Methode, also mit Magnesiumoxyd.

1. Titrierung: 0,13 *ccm* verdünnte Stammlösung
2. „ 0,25 „ „ „
3. „ 3,25 „ „ „

im ganzen 3,63 *ccm* verdünnte Stammlösung
= 3,63 *mg* NH_3 je *l* Wasser.

Der Rest, der nach den Destillationen im Destillationskolben zurückblieb, wurde abgekühlt und filtriert. Der p_H-Wert im Filtrat war 9,67.

2. Anstatt Magnesiumoxyd wurden 1 *g* Natriumhydroxyd und 2,8 *g* Magnesiumchlorid ($MgCl_2 . 6\,H_2O$) verwendet.

1. Titrierung: 0,13 *ccm* verdünnte Stammlösung
2. „ 0,33 „ „ „
3. „ 3,19 „ „ „

im ganzen 3,65 *ccm* verdünnte Stammlösung
= 3,65 *mg* NH_3 je *l* Wasser.

Der p_H-Wert wurde wie oben zu 9,90 bestimmt.

3. Es wurde eine Phosphatpufferlösung mit einem p_H-Wert von 7,5 verwendet. Die Mischung wurde mit den üblichen Lösungen von Sørensen hergestellt.

1. Titrierung: 0,11 *ccm* verdünnte Stammlösung
2. „ 0,24 „ „ „
3. „ 3 23 „ „ „

im ganzen 3,58 *ccm* verdünnte Stammlösung
= 3,58 *mg* NH_3 je *l* Wasser.

4. Es wurde 1 *g* NaOH verwendet.

1. Titrierung: 0,12 *ccm* verdünnte Stammlösung
2. „ 0,36 „ „ „
3. „ 3,63 „ „ „

im ganzen 4,11 *ccm* verdünnte Stammlösung
= 4,11 *mg* NH_3 je *l* Wasser.

5. Es wurde 1 *g* NaOH verwendet.

1. Titrierung: 0,14 *ccm* verdünnte Stammlösung
2. „ 0,30 „ „ „
3. „ 3,40 „ „ „

im ganzen 3,84 *ccm* verdünnte Stammlösung
= 3,84 *mg* NH_3 je *l* Wasser,

Wie zu erwarten war, gibt Natriumhydroxyd zu hohe und keine konstanten Resultate, da die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe angegriffen werden. Dagegen ergibt die Verwendung von 0,5 *g* Magnesiumoxyd genügend genaue Resultate. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß es schwierig ist, Magnesiumchlorid ammoniakfrei zu beschaffen, da selbst Mercks reines Präparat p. a. 0,001% NH_3 enthält.

Es wurde ferner versucht, auch diese kleineren überdestillierenden Ammoniakmengen in 0,01 n-Salzsäure aufzufangen und mit 0,01 n-Lauge zurückzutitrieren. Die Titrierung derartig kleiner Ammoniakmengen bereitet aber zu große Schwierigkeiten, wenn man nicht mit einem Spezialapparat arbeitet, der die Einwirkung der Kohlensäure der Luft ausschließt[1]), weshalb diese Methode durch das Verfahren mit Neßlers Reagens ersetzt worden ist.

Zur Fluorescenz des Nicotins.

Von

E. A. Kocsis und **F. Németh.**

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Szeged (Ungarn).

(Direktor: Prof. Dr. A. v. Kiss.)

[Eingegangen am 15. November 1937.]

Bei unseren Untersuchungen über Fluorescenz im allgemeinen haben wir beobachtet, daß das Nicotin, wie überhaupt alle Alkaloide, eigene Fluorescenz besitzt. Deshalb haben wir diese Frage näher studiert.

Zu unseren Versuchen haben wir reines Nicotin aus der im Obstbau verwendeten Nicotinlauge hergestellt[2]), und zwar haben wir jene Fraktion benutzt, die bei einem Druck von 14 *mm* bei 120° C gewonnen wurde. Diese Fraktion war eine wasserklare Flüssigkeit von öliger Konsistenz.

Aus dem reinen Nicotin haben wir eine wäßrige Lösung von bekanntem Gehalt bereitet und hieraus wiederum nach sehr sorgfältiger

[1]) S. Kühnel Hagen, diese Ztschrft. **83**, 164 (1931). — [2]) L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 24. Aufl., S. 398 (1936).

Verdünnung die zur Untersuchung bestimmten Probelösungen. Zu jedem Versuch wurde je 1 *ccm* Lösung verwendet; folglich beziehen sich die mitgeteilten Resultate stets auf den Gehalt von 1 *ccm* Lösung.

Die Untersuchungen wurden derart durchgeführt, daß in ein Reagensrohr aus nicht fluorescierendem Glas von etwa 1 *cm* Durchmesser und 10 *cm* Länge 1 *ccm* der Lösung gebracht und diese dann in durchfallendem und auffallendem filtrierten ultravioletten Licht betrachtet wurde. Als Quelle des filtrierten ultravioletten Lichtes wurde eine Haitinger-Ultraviolettbogenlampe der Firma C. Reichert, Wien benutzt[1]), mit der wir das durchfallende Licht unmittelbar und das auffallende Licht mit den auf dem Apparat angebrachten Spiegeln mit Periskopsystem zur Verfügung hatten.

Die reine und konz. Nicotinlösung zeigt im auffallenden wie im durchfallenden filtrierten ultravioletten Licht eine leuchtende, hell himmelblaue eigene Fluorescenz.

Bei den Untersuchungen verdünnterer wäßriger Lösungen des Nicotins beobachteten wir, daß sich die oben erwähnte Fluorescenz mit der Verdünnung stufenweise ändert. Mit zunehmender Verdünnung vermindert sich die für die reine und konz. Lösung charakteristische leuchtende Farbe immer mehr; bei einer bestimmten Nicotinkonzentration verschwindet sie vollkommen und statt dessen erscheint eine glanzlose, aber starke ultramarinfarbige Fluorescenz. Das gänzliche Verschwinden der leuchtenden Farbe bezw. das Erscheinen der Ultramarinfarbe haben wir bei einer 0,001 *g* Nicotin enthaltenden Lösung beobachtet. Die Ultramarinfarbe ist auch dann noch gut zu beobachten, wenn die zu untersuchende Lösung nur noch 0,0001 *g* Nicotin enthält. Bei geringerem Nicotingehalt verschwindet aber auch die Ultramarinfarbe und die Lösung zeigt keine Fluorescenz mehr. Somit kann man das Nicotin aus wäßriger Lösung durch die eigene Fluorescenz bis zu einem Gehalt von 0,0001 *g* gut und sicher nachweisen.

Da im Laboratorium reines und frisches Nicotin nicht vorhanden ist, erachteten wir es für notwendig, zu untersuchen, wie sich das Handelsnicotin in filtriertem Ultraviolettlicht verhält. Aus diesem Grund haben wir auch eine dicke, ganz dunkle und eine heller braune Nicotinlauge untersucht. Wir fanden, daß unter der Lampe das dicke, dunkelfarbige Nicotin im durchfallenden Licht in ganz dunkel rötlicher Farbe fluoresciert, während das lichter gefärbte im durchfallenden Licht auf derjenigen Seite des Proberohres, auf die das Licht auffällt, in blaßblauer weißlicher Farbe, in der Masse der Lösung jedoch gelblichbraun fluoresciert. Es schien wahrscheinlich, daß die gefärbte Nicotinlösung in verdünntem Zustand die Fluorescenz verändert. Wir haben daher aus den

[1]) M. Haitinger, Pharm. Monatsh. **12**, 80 (1931); Mikrochemie **9**, 430 (1931); Min. u. Petrograph. Mitt. **45**, 463 (1934).

Lösungen des Rohmaterials verschieden konz. Lösungen hergestellt. Die Versuche mit diesen Lösungen führten zu dem Ergebnis, daß die Fluorescenz der aus rohem Material bereiteten Lösung sich ebenso verändert wie wir es bei den reinen und frisch bereiteten Lösungen beobachtet haben, natürlich in den erwähnten Farben. Die konzentrierte dunkelfarbige Lösung wird mit zunehmender Verdünnung allmählich lichter; bei einem Nicotingehalt von 50% zeigt die Lösung in ihrer ganzen Masse eine bläulichweiße Farbe und leuchtet bereits kaum merkbar. Bei weiterer Verdünnung, wenn der Nicotingehalt nur noch etwa 0,005 *g* beträgt, verschwindet die Fluorescenz vollständig. Der Übergang in die Ultramarinfarbe mit steigender Verdünnung tritt in Rohnicotinlösungen also nicht ein.

Wir haben auch das Verhalten des reinen und frisch destillierten Nicotins in filtriertem Ultraviolettlicht gegen Laugen und Säuren geprüft. Die Eigenfluorescenz der Nicotinlösung wird von Natrium- und Ammoniumhydroxyd nicht beeinflußt; dagegen wird sie durch Zugabe von konz. Salzsäure ein wenig ins Grünliche geändert. Diese Veränderung beeinflußt die Erkennung nur unbedeutend, und zwar wird die Farbenveränderung wahrscheinlich von der minimalen eigenen Fluorescenz der Salzsäure verursacht.

Gegen Temperaturveränderungen ist die reine, frisch destillierte, wie auch die Rohnicotinlauge fast unempfindlich. In warmer Lösung ist nur so viel bemerkbar, daß die Farben glanzlos erscheinen. Die verminderte Fluorescenz der warmen Lösung kann man nur dann genau wahrnehmen, wenn damit parallel eine Lösung von Zimmertemperatur beobachtet wird.

Wir bemerken noch, daß es zweckmäßiger ist, die Untersuchungen in durchfallendem Licht durchzuführen, denn im auffallenden Licht erschwert die geringe Seitenfläche die genaue Beobachtung.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 4. Auflage, gemeinsam bearbeitet mit L. Hock. 681 Seiten. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1937. Preis geb. RM. 27.—.

Von Eggerts bekanntem Lehrbuch der physikalischen Chemie, dessen 1. Auflage vor einem Jahrzehnt an dieser Stelle[1]) eingehend besprochen und besonders warm empfohlem worden ist, liegt die 4. Auflage

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **70**, 350 (1927).

vor, die der Verfasser gemeinsam mit L. Hock bearbeitet hat. Unter Beibehaltung der bewährten Einteilung des Stoffes und unter Wahrung seines anerkannten Charakters ist das Buch sehr sorgfältig neu bearbeitet worden, so daß es den heutigen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis wiedergibt. Der wachsende Einfluß anderer Forschungsgebiete auf die Entwicklung der physikalischen Chemie hat eine gründliche Bearbeitung des Werkes erforderlich gemacht. Namentlich gilt dies von den Abschnitten über Atome, Molekeln, feste Körper und Thermochemie. Eingehend berücksichtigt sind ferner die Kernchemie, der Krystallbau, die Reaktion in festen Stoffen, die Photozellen und die chemische Thermodynamik, Teilgebiete, die augenblicklich im Vordergrund des Interesses stehen. Dabei ist es gelungen, die Darstellung überall gut lesbar und anschaulich zu gestalten. Die Aufgabe „ein Lehrbuch zu schaffen, in dem sich sowohl der Studierende als auch der schon im Beruf stehende Naturwissenschaftler, Chemiker und Mediziner über die Grundlagen und darüber hinaus über die Fortschritte der physikalischen Chemie unterrichten kann", haben die Verfasser glänzend gelöst.

Der große Kreis der Leser und Benutzer des „Eggert", der weit über die Grenzen unseres Vaterlandes sich erstreckt — Übersetzungen ins Spanische, Italienische, Englische und Russische liegen vor — wird sich nach dem Erscheinen der neuen Auflage sicherlich noch wesentlich erweitern. R. Fresenius.

Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Die Brauchbarkeit der Glaselektrode für p_H-Messungen verschiedener Lösungen hat D. Wolfers[1]) untersucht. Messungen in Salzsäure und in Salpetersäure sind nur zwischen den Konzentrationen 2 n und 0,0001 n zuverlässig durchführbar. Für Urin in unverdünntem Zustand werden mit der Glaselektrode niedrigere Werte erhalten als mit der Chinhydronelektrode; auch der Einfluß der Verdünnung wirkt sich verschiedenartig aus.

Vergleichende p_H-Bestimmungen von Gelatinelösungen mit verschiedenen Bezugselektroden haben I. Petrow und A. Passynski[2]) durchgeführt. Bei sämtlichen Pufferlösungen der Gelatine betrug der mittlere Fehler für die elektrometrische Methode nur $\pm 0{,}05\,p_H$, für die colorimetrische Methode $\pm 0{,}1\,p_H$. Bei nicht gepufferten Lösungen hängt die Übereinstimmung der Messungen von der Reinheit der Gelatine ab; die Abweichungen betrugen bei gereinigter Gelatine $\pm 0{,}15\,p_H$, für ungereinigte $\pm 0{,}25\,p_H$. Auch in diesem Fall ist der elektrometrischen Methode der Vorzug zu geben.

Einen zusammenfassenden Überblick über die neueren elektro-physikalischen Meßmethoden in der analytischen Chemie hat ferner J. Krönert[3]) gegeben. Es kann auf diese ausgezeichnete, durch zahlreiche Abbildungen wertvoll ergänzte Originalarbeit verwiesen werden. H. Brückner.

[1]) Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 1559 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3369 (1936). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 165 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3883 (1935). — [3]) Chem. Fabrik **9**, 133 (1936).

Indikatoren. Die Möglichkeiten in der Weiterentwicklung der Indikatoren für Säure-Lauge-Titrationen, für die Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und der Aktivität von Ionen sowie für sonstige titrimetrische Bestimmungsmethoden hat I. M. Kolthoff[1]) besprochen. Im einzelnen wird nachstehend eine Zusammenstellung derjenigen Oxydations-Reduktions-Indikatoren gegeben, deren Oxydationspotential gegen die Wasserstoffelektrode mehr als 0,70 V beträgt:

Indikatorsystem	Oxydationspotential in Volt	Farbe in reduzierter Form	Farbe in oxydierter Form
Ferro-nitrophenantrolin—Ferri-nitrophenantrolin	1,25 (n-Schwefelsäure)	rot	hellblau
Ferro-phenantrolin—Ferri-phenantrolin	1,14 (n-Schwefelsäure)	rot	hellblau
Porphyrexid—Porphyrexin	0,97($p_H = 7$) 1,34($p_H = 0$)	rot	farblos
Porphyrinden—Leuko-porphyrinden	0,81($p_H = 7$) 1,2($p_H = 0$)	blau	farblos
p-Nitrodiphenylamin—p-Nitrodiphenylviolett	1,06 (n-Schwefelsäure)	farblos	violett
Diphenylbenzidinsulfosäure—Diphenylviolett	$0{,}87 \pm 0{,}1$	farblos	violett
Diphenylbenzidin—Diphenyl-benzidinviolett	$0{,}76 \pm 0{,}1$	farblos	violett
2,4-Diaminodiphenylamin—2,4-Diaminviolett	0,70 (n-Schwefelsäure)	farblos	rot
Acetylaminodiphenylamin—Acetylaminviolett	0,69	farblos	grünblau

Als spezifische Indikatoren bei einzelnen volumetrischen Methoden haben sich weiterhin bewährt:

Diphenylcarbazon für die Titration von Chlor- und Brom-Ionen mit Silbernitrat nach E. Chirnoagá[2]); Tetrahydroxychinon als Indikator für Barium-Ionen bei der Titration von Sulfat-Ionen nach W. C. Schroeder[3]); Zirkonalizarinat bei der Titration von Fluoriden und α-Naphthoflavon als reversibler Indikator für Brom bei Bromattitrationen nach E. Schulek[4]).

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 237 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **101**, 31 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 443 (1935). — [4]) Diese Ztschrft. **102**, 111 (1935).

Die Verwendung von 4-Nitrobrenzcatechin als Indikator in der Acidimetrie und Alkalimetrie haben S. R. Cooper und V. J. Tulane[1]) empfohlen. Seine Herstellung erfolgt nach R. Benedikt[2]), seine Reinigung durch nachfolgende Destillation bei 190—210° unter 2 *mm* Druck und Auflösen in Äther. In reinem Zustand weist 4-Nitrobrenzcatechin einen Schmelzpunkt von 174° auf. Der Indikator hat sich beispielsweise als geeignet erwiesen bei der Titration von Salpetersäure mit Natronlauge, von Salzsäure mit Ammoniak und mit Natronlauge sowie von Natriumcarbonat mit Salzsäure. Sein Farbumschlag erfolgt in saurer Lösung von hell Strohgelb nach Citronengelb im p_H-Bereich 3,92—6,34 und schließlich im alkalischen Gebiet nach Rot.

Die Ergebnisse von Messungen der Absorptionskurven von Methylrot in wäßrigen sauren und alkalischen, in gepufferten und in alkoholischen Lösungen hat F. Reimers[3]) zusammengestellt. Ferner wurden die Absorptionskoeffizienten für die isoelektrische Form des Methylrots daraus berechnet, die auf das Bestehen eines überwiegend ungeladenen Moleküls hinweisen.

Für die Anwendung von Mischindikatoren bei acidimetrischen Titrationen hat sich H. A. J. Pieters[4]) eingesetzt. Der deutlichste Farbumschlag bei der maßanalytischen Bestimmung von Ammoniak wird mit einem Gemisch von Methylrot und Bromkresolgrün erhalten; besser als Methylorange oder Methylrot sind ferner alizarinsulfosaures Natrium + Indigocarmin oder Methylrot + Methylenblau. Für starke Säuren und Basen wird die Verwendung von Neutralrot + Bromthymolblau empfohlen. Für Pikrinsäure waren Kresolrot + Bromthymolblau am geeignetsten: für Carbonattitrationen hat sich dagegen weiterhin Methylorange allein als Indikator am besten bewährt.

Ein neuer Mischindikator an Stelle von Methylorange für die Titration von Carbonaten ist von K. Höppner[5]) angegeben worden. Er besteht aus 4 Vol. einer 0,2%igen alkoholischen Lösung von Bromkresolgrün und 1 Vol. einer gleichen Lösung von Dimethylgelb. Die Farbe des Mischindikators schlägt um von Blau im alkalischen Gebiet über Grün nach Gelb in sauren Lösungen; der letztere sehr scharf erkennbare Umschlag erfolgt bei p_H 4,2—4,7. Die Anwendung des Indikators wird vor allem für die Bestimmung der Natronzahl im Kesselspeisewasser empfohlen.

Auf die Verwendbarkeit der Anthocyane als Indikatoren bei der Neutralisationsanalyse haben V. H. Matula und C. B. Macek[6]) hingewiesen. Der Farbstoff wird durch Extraktion der Blüten mit Alkohol hergestellt. So ist der Anthocyanfarbstoff der Blüten von Althaea rosea in dem Gebiet von p_H 1 bis p_H 4 rot, im neutralen Gebiet sepiabraun und in alkalischer Lösung grün gefärbt.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 210 (1936). [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 11, 362 (1878). [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. 228, 33 (1936). [4]) Chem. Weekbl. 32, 539 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 118 (1936). [5]) Deutsche Zuckerind. 41, 361 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1765 (1936). [6]) Chem. Obzor 11, 83 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 2758 (1936).

Die Strukturänderungen des Fuchsins als Indikator im Bereich mittlerer und hoher p_H-Werte haben W. N. Skworzow und J. S. Schepelewa[1]) untersucht und hierfür eine Gleichung aufgestellt. Ferner wird darauf hingewiesen, daß in Gegenwart von Fuchsin Zinksalze direkt mit Natronlauge titriert werden können; die Fuchsinfarbe verschwindet genau nach Zugabe einer zur Bildung von Zn(OH)(ONa) hinreichenden Menge Natronlauge.

Einen universellen Indikator für den p_H-Bereich von 1,2 bis 12,7 erhält man nach einer Mitteilung von F. Čúta und K. Kámen[2]) durch Auflösen von 1,1250 *g* 1,3,5-Trinitrobenzol, 0,0355 *g* Phenolphthalein, 0,0300 *g* o-Kresolphthalein, 0,100 *g* Bromthymolblau, 0,0220 *g* Methylrot, 0,0085 *g* Methylorange in 1 *l* absolutem Methanol. Die Lösung wird mit in Methanol gelöster Natronlauge bis zur sattgrünen Färbung neutralisiert. Sodann löst man darin noch 0,5000 *g* 2, 4, 2′, 4′, 2″-Pentamethoxytriphenylcarbinol auf. Mit diesem Indikator kann die Wasserstoff-Ionen-Konzentration an Hand einer Farbtafel auf 0,2 p_H genau festgestellt werden.

Die Indikatorveränderungen des Malachitgrüns in stark alkalischen Lösungen hat W. N. Skworzow[3]) näher untersucht. In dem Bereich der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 11,5 bis 14 verschiebt sich der Gleichgewichtszustand des Malachitgrüns unter Bildung des farblosen Carbinols gemäß der Reaktionsgleichung:

$$\underset{\text{Gefärbte ionogene Form}}{\{[(CH_3)NC_6H_4]_2(C_6H_5)C|Cl} + OH' = \underset{\text{Farbloses Carbinol}}{[(CH_3)_2NC_6H_4]_2(C_6H_5)C.OH} + Cl'.$$

Mit Hilfe dieses Indikators gelingt unter bestimmten, in der Originalarbeit näher angeführten Bedingungen eine alkalimetrische Titration von Zinksalzen nach der Gleichung:

$$ZnX_2 + 4\,KOH \longrightarrow Zn(OK)_2 + 2\,KX + 2\,H_2O.$$

Von großem Einfluß ist hierbei vor allem die Temperatur.

Über neue Oxydations-Reduktions-Indikatoren für Dichromat haben S. Cohen und R. E. Oesper[4]) berichtet. So ergibt das Natriumsalz der Diphenylaminmonosulfosäure $C_6H_5-\overset{H}{\underset{|}{N}}-C_6H_4SO_3Na$ bereits bei Zugabe eines geringen Überschusses an Oxydationsmittel eine intensive Purpurfärbung, die zumindest 15 min lang beständig ist, durch Reduktionsmittel, wie Ferro-Ionen, dagegen sofort entfärbt wird. Quecksilbersalze beeinflussen die Indikatoreigenschaften nicht. Für ein Flüssigkeitsvolumen von 400 *ccm* genügt die Zugabe von 5 Tropfen der 0,1%igen wäßrigen Lösung. Der Titrationsfehler durch den Indikator kann vernachlässigt werden.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **6**, 55 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4767 (1936). — [2]) Chem. Listy Vedu Prumysl **30**, 22, 129 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3450 (1936). — [3]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **4**, 1130 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2779 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 364 (1936).

Der Indikator wird auf folgendem Wege hergestellt: 21 *g* n-Butylsulfat und 16,9 *g* Diphenylamin werden zusammen 1 Stde. lang auf einem siedenden Wasserbad und anschließend ebenfalls 1 Stde. lang auf einem Metallbad auf 130—140° erhitzt. Nach Abkühlung und Zugabe einer Lösung von 4,8 *g* Natriumäthylat in 200 *ccm* Äthylalkohol wird unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, bis die Lösung wasserhell geworden ist. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat zwecks Entfernung von nicht umgesetztem Diphenylamin mit Äther ausgeschüttelt. Nunmehr wird durch die etwas erwärmte wäßrige Lösung Luft durchgeleitet, um den letzten Rest des Äthers zu vertreiben und konz. Natronlauge zugegeben, bis eine Niederschlagsbildung beginnt. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Natriumsalz ausgeschieden; dieses wird abgesaugt, in warmem Alkohol aufgelöst und durch Zugabe von Wasser wieder ausgefällt, um überschüssiges Alkali zu entfernen. Durch nochmaliges Auflösen des Salzes in Alkohol und Durchleiten von Kohlendioxyd, bis kein Natriumcarbonat mehr ausfällt, wird die Reinigung vervollständigt. Das erhaltene Natriumsalz enthält 8,35% Natrium und 11,42% Schwefel.

Durch Umsetzung von o-Toluylphenylamin mit Äthylsulfat wird ein Produkt der Zusammensetzung $C_6H_5-\overset{H}{\underset{|}{N}}-C_6H_3CH_3SO_3Na$ erhalten, das 8,09% Natrium enthält und das mit Oxydationsmitteln ebenfalls eine Dunkelrotfärbung ergibt. Die Lösung darf in diesem Fall jedoch je 250 *ccm* nicht mehr als 2—3 *ccm* konz. Salzsäure enthalten; Mercuri-, Mercuro- und Stannisalze wirken auf die Farbreaktion nicht störend. Die entsprechenden m- und p-Verbindungen sind dagegen als Indikatoren unbrauchbar.

Benzidinsulfosaure Salze sind als Indikatoren weniger gut geeignet.

Brucinsulfat als Indikator bei der Oxydimetrie haben D. S. Narayanamurthi und T. R. Seshadri[1]) empfohlen. Die Indikatorlösung, hergestellt durch Auflösen von 1 *g* Brucin in 100 *ccm* 3 n-Schwefelsäure, soll in einer braungelben Flasche aufbewahrt werden und ist dem Diphenylamin infolge des deutlicheren Farbumschlags von Grün nach Rot überlegen. Es kann vornehmlich verwendet werden bei Titrationen mit Dichromatlösungen und mit Permanganatlösungen in Gegenwart von Salzsäure. Da die Anwesenheit von Ferrisalzen nicht stört, kann somit FeII neben FeIII sowie Cr neben FeIII in Erzen oder Chrom-Eisenlegierungen bestimmt werden. Mercuro-, Mercuri- und Stannosalze wirken ebenfalls nicht störend. Wenn bei Bodenanalysen die organische Substanz mit Chromsäure oxydiert worden ist, versetzt man die verdünnte Lösung mit Ferroammoniumsulfat und titriert den Überschuß des letzteren mit Kaliumdichromatlösung und Brucin als Indikator zurück.

Bei der Herstellung einer Lösung von Diphenylamin zur

[1]) Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **3**, 38 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4332 (1936).

Verwendung als Indikator durch Schütteln des Amins mit konz. Schwefelsäure ist der Zeitaufwand sehr erheblich. Nach einer kurzen Angabe von H. M. State[1]) kommt man wesentlich rascher zum Ziel, wenn das Amin zunächst geschmolzen wird (Smp. 52,9°). Diese klare Schmelze löst sich daraufhin unter Schütteln in wenigen Sekunden in der berechneten Menge konz. Schwefelsäure auf.

N-Phenylanthranilsäure stellt nach Untersuchungen von A. W. Kirssanow und W. M. Tscherkassow[2]) ebenfalls einen gut geeigneten Reduktions-Oxydations-Indikator dar. Seine Herstellung erfolgt durch Umsetzung von o-Chlorbenzoesäure mit Anilin in Gegenwart von reduziertem Kupfer. Die Indikatorlösung wird erhalten durch Auflösen von 0,69 *g* Phenylanthranilsäure in 20 *ccm* 5%iger Natriumcarbonatlösung und Verdünnen mit Wasser auf 100 *ccm*. Der Farbumschlag erfolgt von Farblos nach Dunkelrot, wobei die salzsaure oder schwefelsaure Lösung zumindest 2 n sein muß. Das Oxydationspotential des Indikators gegen die Wasserstoffelektrode beträgt + 1,08 V. Der Indikator ist gegenüber überschüssigem Oxydationsmittel wesentlich beständiger als sonstige Indikatoren, wie Diphenylamin und dessen Abkömmlinge.

Sorgfältige Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Methylrot als Adsorptionsindikator hat D. M. Mukherjee[3]) durchgeführt. Bei der Fällung von Silberchlorid aus reinen Silbernitrat- und Kaliumchloridlösungen wird die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung erniedrigt, ebenso wird je nach der Art der Fällung bei sonst gleichen Bedingungen die Menge des adsorbierten Indikators stark beeinflußt.

Als Adsorptionsindikatoren für die Titration von Bromid in schwach alkalischer Lösung haben sich nach einer Mitteilung von T. Akiyama[4]) Kongorot, o-Kresolphthalein, Chlorphenolrot und Safranin bewährt. Da bei den beiden letzteren das Silberbromid dazu neigt, kurz vor dem Äquivalenzpunkt zu koagulieren, müssen Schutzkolloide zugegeben werden.

In einer weiteren Veröffentlichung haben T. Akiyama und Y. Mine[5]) mitgeteilt, daß Chlorphenolrot auch für die Titration von Jodiden und von Rhodaniden geeignet ist. Sein Umwandlungsbereich liegt bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 5,4 bis 6,8. Es können auf diese Weise bis zu 0,03 n-Lösungen titriert werden.

Vergleichende Untersuchungen über Adsorptionsindikatoren bei der Titration von Chloriden mit Silbernitratlösung haben T. Akiyama und S. Yabe[6]) veröffentlicht. Fluorescein ist in neutraler Lösung bis herab zu 0,01 n-Chlor-Ionen-Lösungen brauchbar, in Gegenwart von Alkohol bis zu 0,00125 n-Lösungen. Für saure

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 259 (1936). — [2]) Bull. Soc. chim. de France [5] **3**, 817 (1936). — [3]) Journ. Indian chem. Soc. **12**, 748 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 340 (1936). — [4]) Journ. pharm. Soc. Japan **55**, 224 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3721 (1936). — [5]) Journ. pharm. Soc. Japan **55**, 225 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3722 (1936). — [6]) Journ. pharm. Soc. Japan **55**, 22 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1467 (1936).

Lösungen eignen sich, vor allem wenn kräftig geschüttelt wird, Metanilgelb und Tropäolin 00, nicht dagegen Kongorot und Phenolphthalein. Bei der Verwendung von Safranin muß etwas Dextrin als Schutzkolloid zugegeben werden, da das Silberchloridsol während der Titration dazu neigt, kurz vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes zu koagulieren.

Nach einer weiteren Mitteilung der gleichen Verfasser[1]) sind für die volumetrische Bestimmung von Kaliumrhodanid in schwach alkalischer Lösung mit Silbernitrat Bromphenolblau, Diphenylcarbazid, Phenolphthalein und vor allem alizarinsulfosaures Natrium geeignete Adsorptionsindikatoren.

Fluorescierende Indikatoren in der Acidimetrie und Alkalimetrie hat Y. Volmar[2]) angewendet. Der Umschlag in der Fluorescenzfarbe erfolgt für Fluorescein zwischen p_H 3,8 und 4,3, für Acridin zwischen p_H 4,85 und 4,95, für Umbelliferon bei p_H 6,6 und für Chinin zwischen p_H 4 und 9. Die fluorescierenden Indikatoren können vornehmlich bei stark verdünnten, gefärbten oder trüben Lösungen verwendet werden. Die Titration wird zweckmäßig in einem Erlenmeyerkolben aus dünnem Pyrexglas unter Bestrahlung mit einer Ultraviolettlampe durchgeführt. Als Indikator genügen 1—2 Tropfen der 0,01%igen Lösung.

Zwei neue Fluorescenz-Indikatoren hat ferner M. Déribéré[3]) angegeben. So zeigt α-Naphthylamin-4-sulfosäurelösung mit zunehmender Wasserstoff-Ionen-Konzentration einen zweimaligen Umschlag ihrer Fluorescenzfarbe, und zwar bei $p_H = 3 \longrightarrow$ Farblos, $4 \longrightarrow$ Violett, $6 \longrightarrow$ Blau, $7 \longrightarrow$ Tiefblau, $10 \longrightarrow$ Grünblau, $12 \longrightarrow$ Tiefgelbgrün. Natrium-β-naphthol-6-sulfonat in Lösung weist folgende Farbumschläge auf: unterhalb $p_H = 5 \longrightarrow$ Farblos, $6 \longrightarrow$ Blauviolett, $6{,}5—7 \longrightarrow$ Blaugrün, $8—9 \longrightarrow$ Tiefblau. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Zinn. S. N. Schkotowa[4]) gibt eine Vorschrift zur Schnellanalyse von Zinnbronze an. 0,5 *g* Bronze werden in einer Lösung von 4 *g* Weinsäure in 30 *ccm* Wasser unter Zusatz von 8 *ccm* Salpetersäure (D 1,40) aufgelöst. Die entstandene Lösung wird mit 20—30 *ccm* Wasser verdünnt und nach Verkochen der Stickoxyde auf ein Volumen von 100 *ccm* gebracht, abgekühlt und mit 1,5 Amp. elektrolysiert. Das auf der Kathode niedergeschlagene Kupfer wird als solches gewogen, während die Anode im Trockenschrank getrocknet und dann das darauf sitzende Bleisuperoxyd gewogen wird. Das Elektrolysat wird auf 120—130 *ccm* konzentriert, mit Salzsäure (D 1,19) versetzt, auf 70—80° C erwärmt

[1]) Journ. pharm. Soc. Japan **55**, 23 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1467 (1936). — [2]) Documentat. Sci. **5**, 33 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4332 (1936). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **18** (1936). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1015 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1742 (1937).

und die Salpetersäure durch Zusatz von Formalin in kleinen Portionen zerstört. Die Nitrosen werden durch Kochen vertrieben; dann wird mit Natronlauge übersättigt und der Überschuß an Formalin durch weiteres Erwärmen mit 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zerstört und ebenso der Überschuß an letzterer durch Kochen. Die warme Lösung wird mit konz. Salzsäure neutralisiert, mit 10 *ccm* von dieser sowie 2 *g* Ammoniumchlorid versetzt und bei 20—30° C aus einem Volumen von nicht mehr als 200—230 *ccm* mit 1—1,2 Amp. elektrolysiert. Nach je 10—15 min gibt man je 2 *g* Hydrazinsulfat zu und prüft nach $^1/_2$ Stde. durch Senkung der Kathode auf Beendigung der Zinnfällung. Diese wird nach ausreichendem Waschen in Alkohol getaucht, getrocknet und das Zinn als solches gewogen. Nachdem das Elektrolysat mit 50%iger Natronlauge neutralisiert und mit weiteren 10 *g* Natriumhydroxyd versetzt ist, zerstört man das überschüssige Hydrazin durch Kochen mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung und unterwirft diese heiße Lösung erneut bei 1,5—3 Amp. der Elektrolyse. Auf der verkupferten Kathode scheidet sich neben dem Zink, das gewogen wird, auch etwa vorhandenes Eisen ab. Man löst deshalb den gewogenen Metallniederschlag schnell in 20—25 *ccm* heißer Schwefelsäure (1:3) und titriert das EisenII mit Permanganat. Der Verfasser beschreibt noch eine zweite Art der Zinnbronzeanalyse, gibt aber die Einzelheiten nicht an.

Bei der Vorbereitung zerfließlicher Zinnschlacke-Muster (dross of tin) zur Analyse tritt beim Trocknen bei 100° C ein mehr oder weniger großer Verlust durch Verflüchtigung von ZinnIV-chlorid ein. J. B. Kasey[1]) macht deshalb den Vorschlag, die Proben vor dem Trocknen mit einer bekannten Menge von calciniertem Natriumcarbonat (der 2—3fachen Menge des geschätzten Chlorgehaltes) zu vermischen. Durch die dabei entwickelte Wärme verdampft das eingeschlossene Wasser. Näheres ist aus dem Original zu ersehen.

Die jetzt im Vordergrund des Interesses stehende Suche nach kleinsten Mengen Zinn hat auch R. Höltje und H. Schlegel[2]) angeregt, eine rationelle Methode zur Analyse armer Zinnerze auszuarbeiten. Es handelt sich hauptsächlich hier um die Zinnlagerstätten des Erzgebirges, in denen der Zinngehalt zwischen einigen Hundertsteln bis zu $^1/_2$% neben 70—85% Kieselsäure beträgt.

Die Schwierigkeit der Zinnbestimmung besteht in der Abtrennung der vielen Kieselsäure. Eine Behandlung mit Flußsäure führt wohl zum Ziel, der bleibende Fluorierungsrückstand erfordert aber weitere zeitraubende Behandlungen. Das Verfahren von Cl. Winkler, das zinnhaltige Gestein unter Zusatz einer gewogenen Menge von Kupferoxyd reduzierend niederzuschmelzen, zeigte sich als nicht genau genug. Denn das unter der Schlacke sitzende Kupferkorn, welches das gesamte Zinn enthalten soll, ergab bei der Wägung nicht das Gesamtgewicht an Kupfer und Zinn, weil stets etwas Kupfer verschlackt und der Regulus auch etwas Eisen aus dem Gestein aufnimmt. Bessere Resultate wurden aber

[1]) Metal Ind. (New York) **34**, 338 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1257 (1937). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **231**, 97 (1937).

erhalten bei der anschließenden Bestimmung des Zinns in dem erhaltenen Kupferkorn. Die Werte für Zinn liegen aber, wie die zahlreichen Beleganalysen ergeben, durchweg und zum Teil erheblich unter dem wahren Wert.

Die Arbeitsweise war die folgende: 3—10 *g* des Gesteins wurden mit $^1/_3$ seines Gewichts an Kupferoxyd durchgeschüttelt und das Ganze mit der doppelten Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Natriumcarbonat und Kaliumcyanid vermengt, in einen Tontiegel verbracht und mit 2—3 *g* des Schmelzmittels überschichtet. Der bedeckte Tiegel wurde $^1/_2$ Stde. in einem Frerichs-Normann-Ofen[1]) mit kleiner Flamme angeheizt und dann 1 Stde. lang mit der vollen Flamme eines Mékerbrenners so erhitzt, daß die Flammengase den Tiegel gut umspülten. Der Tiegel wurde noch heiß herausgenommen, erkalten lassen, zerschlagen und das am Tiegelboden haftende Kupferkorn durch Hämmern und Abwaschen von anhaftender Schlacke befreit. Anschließend wurde das Kupfer aus dem Korn mit Salpetersäure herausgelöst, der unlösliche Rückstand in einem Nickeltiegel mit etwas Natriumhydroxyd geschmolzen, die salzsaure Lösung der Schmelze mit Eisenpulver im Kohlendioxydstrom reduziert und das SnII-chlorid mit 0,01 n-Jodlösung titriert.

Die zuverlässigsten Zinnwerte erhält man, wenn man das möglichst fein geriebene Gestein durch Schmelzen mit gleichen Teilen Natriumhydroxyd und -superoxyd im Nickeltiegel aufschließt, die Schmelze mit Wasser aufweicht und die Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure abscheidet. Nach Aufnehmen mit Salzsäure und Wasser wird das Zinn im Filtrat von der Kieselsäure bei Gegenwart von Weinsäure, um Wolfram in Lösung zu halten, mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Fällung in bekannter Weise weiter verarbeitet. Die aus 5 *g* Erz abgeschiedene, nach dem Trocknen fein zerriebene und gut mit Salzsäure behandelte und ausgewaschene Kieselsäure hält hier immer noch bis zu 0,5 *mg* Zinn zurück. Eine Verbesserung dieses Verfahrens, das sich besonders für reichere und wolframfreie Erze eignet, besteht im Lösen der Natriumsuperoxydschmelze in Salzsäure und Wasser, Auffüllen in einem Meßkolben bis zur Marke, Abpipettieren der überstehenden Lösung, Reduzieren derselben mit Eisen und Titrieren mit Jodlösung.

Zur vollständigen Erfassung des Zinns ist hierbei eine hohe Salzsäurekonzentration der Schmelzlösung erforderlich, wie man dies aus der nachfolgenden Zahlenzusammenstellung (S. 200) am besten ersehen kann.

Zur Titration wurden jeweils $^2/_5$ der Gesamtlösung von 250 bezw. 500 *ccm* verwendet.

Die Zinnbestimmung läßt sich nach diesem Verfahren noch weiter vereinfachen, wenn man kleinere Einwagen nimmt, wodurch eine Abscheidung von Kieselsäure verhindert wird, welche wie bereits erwähnt einen Teil des Zinns zurückhalten kann. Die Arbeitsvorschrift zu diesem Schnellverfahren ist folgende:

---

[1]) G. Frerichs, vergl. diese Ztschrft. **56**, 393 (1917).

1 *g* des möglichst fein geriebenen Gesteins wird mit je 3 *g* Natriumhydroxyd und Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel geschmolzen. Die Schmelze nimmt man mit 150 *ccm* heißem Wasser auf und fügt 40 *ccm* 24%ige Salzsäure unter Umrühren zu. Dabei trübt sich die entstehende Lösung nicht oder nur sehr wenig, so daß man immer erkennen kann, ob der Aufschluß vollständig war. Die Lösung wird wie sie ist mit Eisenpulver in Siedehitze im Kohlendioxydstrom reduziert. Wenn nach etwa 30 min alles Eisen gelöst ist (wenn nötig fügt man noch etwas Salzsäure hinzu), so wird abgekühlt und mit etwa 0,01 n-Jodlösung titriert, die mit reinem Zinn unter den gleichen Bedingungen wie bei der Analyse eingestellt ist.

Angewendet Gestein	Gehalt Zinn	Gehalt der Lösung an freier Salzsäure	Gefunden im abpipettierten Teil Zinn	Von der Kieselsäure absorbiert Zinn
g	%	%	%	%
2	2,10	2	1,99	0,11
„	„	2	1,84	0,26
„	„	8	2,08	0,02
„	„	20	2,10	—
4	0,80	0,25	0,04	0,76
„	„	0,80	0,59	0,21
„	„	1,00	0,64	0,16
„	„	1,00	0,62	0,18
„	„	6	0,73	0,07
„	„	14	0,77	0,03
„	„	18	0,80	—
4	0,59	1,3	0,49	0,10
„	„	14	0,59	—
4	0,24	1,0	0,22	0,02
„	„	1,0	0,21	0,03
„	„	18	0,25	—
„	„	18	0,24	—

Die nachfolgenden Zahlen zeigen die Brauchbarkeit dieses Schnellverfahrens.

Vorhanden % Sn .	0,04	0,11	0,13	0,17	0.19	0,24	0,26	0,35	0,72	0,80	0,80	2,15	2,15
Gefunden % Sn. .	0,06	0,11	0,14	0,18	0,17	0,22	0,23	0,35	0,73	0,77	0,79	2,12	2,13

Die hier erzielte Genauigkeit ist aber nur bei Verwendung einer guten Durchschnittsprobe zu erreichen. Um sie zu erhalten, wird erst eine größere Menge des Gesteins (20 *g*) mäßig fein zerrieben, dann erst nimmt man hiervon den zur Einwage bestimmten Teil heraus, der so fein wie möglich gerieben werden muß. Die Anwendung der Methode

ist nur bei wolframfreien Substanzen möglich. Wolframhaltige Gesteine müssen nach dem eingangs beschriebenen Kupferoxydschmelzverfahren behandelt werden, sofern nicht absolute Genauigkeit gefordert wird; anderenfalls muß eine umständlichere Methode eingeschlagen werden. Die Verfasser sind eben auf der Suche nach einer kurzhandigen und auch bei Gegenwart von Wolfram genauen Methode.

Auch die spektrographische Zinnbestimmung ist von den Verfassern, zusammen mit J. Beckert, nachgeprüft worden. Verwendet wurde ein Zeiss-Quarzspektrograph „für Chemiker" (13×18) und als Lichtquelle teils der Kohlebogen, teils der Abreißbogen mit Kupferelektroden. Da aus Zweckmäßigkeitsgründen eine Anreicherung des Zinns nicht stattgefunden hatte, war mit dem Spektrographen die Genauigkeit der chemischen Bestimmung des Zinns in Gesteinen nicht zu erreichen. Wohl aber leistet der Spektrograph bei orientierenden Analysen sehr gute Dienste, so z. B. wenn es sich darum handelt, den Zinngehalt zahlreicher Proben der Größenordnung nach zu bestimmen. Genaue Zinnbestimmungen lassen sich spektrographisch nur nach sorgfältigen und zeitraubenden Vorarbeiten ausführen und gelingen auch nur einem Analytiker mit den nötigen Spezialerfahrungen.

W. H. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Elisabeth Drexler.

Die Reaktion von Oxycellulose (oxydierter Cellulose) mit Neßlers Reagens beschreiben H. Ditz und Fr. Ullrich[1]). Die Verfasser gehen zunächst auf die bisherigen Veröffentlichungen über die Reaktion von Oxycellulose mit Neßlers Reagens ein. Sie weisen darauf hin, daß der eine von ihnen, H. Ditz[2]), bei Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Cellulose einen neuen Nachweis von oxydierter Cellulose mit Neßlers Reagens gefunden hat. Es zeigte sich, daß dieses auf der mit Persulfat oxydierten Cellulose sowie auch auf Chlorkalkcellulose eine gelbe oder bräunliche, bald in Grau übergehende Färbung hervorrief, deren Intensität zunahm parallel der Gelbfärbung, welche beim Kochen der oxycellulosehaltigen Produkte mit 0,1 n-Alkalilauge entstand. Die Reduktion von Neßlers Reagens wurde auf den Aldehydcharakter der Oxycellulose zurückgeführt.

Von den von den Verfassern aufgeführten diesbezüglichen Veröffentlichungen seien hier nur diejenigen erwähnt, die Neues und Wesentliches zur Beurteilung der Reaktion beitragen. So werden bei der Anwendung dieser Reaktion zur Prüfung von Bleichware auf Oxycellulosegehalt und damit auf Faserschädigung die Färbungen von Alfred Schmidt[3])

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **147**, 167 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **31**, 833, 844, 857 (1907); Journ. f. prakt. Chem. **78**, 343 (1908); Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1476 (1927). — [3]) Melliands Textilber. **11**, 368 (1930).

folgendermaßen beurteilt: „Tritt eine leichte Gelbfärbung der betropften Stelle ein, so ist dies bereits ein Zeichen, daß die Behandlung, meist beim Chloren, fehlerhaft war und die Faser bereits angegriffen ist. Wird die Färbung stärker oder geht sie mehr nach Orange, das sich in kurzer Zeit in Grau verwandelt, dann ist die Faser stärker angegriffen und die Ware zu beanstanden."

In einer von E. Baur[1]) veröffentlichten Arbeit über den Nachweis von Bleichschäden wird erwähnt, daß allgemein alkalische Lösungen von Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalzen durch Oxycellulose reduziert werden, daß die richtige Deutung der Reaktion mit diesen Reagenzien aber voraussetzt, daß die Ware frei von dextrin- und stärkehaltigen Appreturen sowie von natürlichen Verunreinigungen, wie Pektinen ist, weil diese ebenso reduzierend wirken.

Nach M. Münch[2]) hat sich die Prüfung auf Bleichschäden mit Neßlers Reagens im Betrieb vor allem wegen ihrer raschen Durchführbarkeit gut bewährt, ist aber nicht anwendbar, wenn kalt mit Hypochlorit oder Wasserstoffsuperoxyd gebleicht worden ist, weil dann das Gewebe noch Reste reduzierender Substanzen enthält.

H. Sommer und H. Markert[3]) berichten, daß Neßlers Reagens nur bei stärkerer Schädigung anspricht, daß sich normale Cellulose gelb, Oxycellulose graugelb, Photocellulose dunkelgrau, Hydrocellulose mehr gelborange färbt und daß bei Nachbehandlung mit verdünnter Essigsäure das normale Gewebe farblos ist, die geschädigten Stellen aber gelb erscheinen.

Da die Angaben über die zweckmäßige Art der Durchführung der Reaktion sowie über die Deutung der Färbungen zur Beurteilung der Bleichschäden nicht übereinstimmen, haben die Verfasser Verlauf und Empfindlichkeit der Reaktion in Abhängigkeit vom Oxycellulosegehalt eines Gewebes näher untersucht. Außerdem wurde eine Erklärung des Chemismus der Reaktion gesucht. An gebäuchtem und verschieden starker Einwirkung von Bleichlauge ausgesetztem Gewebe wurden die unter dem Einfluß von Neßlers Reagens auftretenden zeitlichen Farbänderungen in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad bezw. dem Reduktionswert (der Kupferzahl) der Oxycellulose geprüft. Die Ergebnisse sind in der auf Seite 203 folgenden Tabelle aufgeführt.

Die Herstellung der verschiedenen Oxycellulosen ist in der Arbeit genau beschrieben. Die Bestimmung der Kupferzahl erfolgte nach der von H. Wenzl[4]) angegebenen Ausführungsform. Neßlers Reagens wurde nach der Vorschrift von Berl-Lunge[5]) hergestellt. Bei der Prüfung des Gewebes wurde etwa 1 *qcm* mit 1 Tropfen Reagens betupft.

---

[1]) Textilchemiker u. Colorist, Beilage zur Deutschen Färberztg. **10**, 46 (1929). — [2]) Ztschrft. f. d. ges. Textilind. **34**, 289, 323, 338 (1931). — [3]) Monatsschrift f. Textilind. **46**, 132, 173 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 148 (1933). — [4]) Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., V, S. 548 (1934). — [5]) Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, 1. Teil, S. 197 (1932).

Bezeichnung des Materials	Kupferzahl	Beobachtete Färbungen mit Neßlers Reagens		
		a) nach 1 min	b) nach 30 min	c) nach 48 Stdn.
Gebäuchtes Gewebe	0,09	ganz schwach gelblich	gelblich	gelblich
Oxycellulose 1 . .	0,14	gelb	hell orange	orangegelb
Oxycellulose 2 . .	0,44	hell orange	orange	grünlichgelb
Oxycellulose 3 . .	0,56	orange	orange mit hellgrauem Rand	hellgrau
Oxycellulose 4 . .	3,22	über Orange nach Braun	graubraun mit grauem Rand	grau
Oxycellulose 5 . .	4,15	über Orange nach Braun mit grauem Rand	dunkelgrau	dunkelgrau

Auf Grund verschiedener Literaturangaben[1]) und einiger Versuche wurde für den Gang der Reaktion folgende Erklärung gefunden: Der primäre Vorgang besteht in einer Reduktion des in der alkalischen Kaliummercurijodidlösung vorhandenen Mercurijodids durch Aldehydgruppen der Oxycellulose zu gelbem Mercurojodid nach folgendem Schema:

$$2\ KHgJ_3 + — CHO + H_2O\ (NaOH\text{-}Überschuß)$$
$$\longrightarrow Hg_2J_2 + — COOH + 2\ KJ + 2\ HJ\ (NaOH\text{-}Überschuß).$$

Die bei fortschreitender Reaktion zu beobachtende Änderung der Gelbfärbung unter Bildung von Orange- bis Braunfärbung wird auf den Zerfall von Mercurojodid in Quecksilber und Mercurijodid[2]) zurückgeführt. Der Zerfall wird durch das bei der Bildung von Mercurijodid entstehende Kaliumjodid (durch Überführung des HgJ_2 in das komplexe $KHgJ_3$) begünstigt. Da das Mercurojodid gelb, das Mercurijodid rot und das entstehende elementare Quecksilber grau oder schwarzgrau ist, können bei der Reaktion verschiedene Mischfarben auftreten. Bei stärker reduzierend wirkenden Oxycellulosen kann die Reduktion des Mercurijodids zu Mercurojodid und dessen Zerfall in Mercurijodid und elementares Quecksilber rascher fortschreiten und so das gebildete HgJ_2 durch das in größeren Mengen entstehende KJ weiterhin in das weniger gefärbte $KHgJ_3$ übergeführt werden, so daß schließlich die schwarzgraue Färbung durch elementares Quecksilber vorherrschend in Erscheinung tritt.

Elisabeth Drexler.

Über eine neue Ligninreaktion macht O. v. Schickh[3]) kurze Angaben. Bekanntlich wird zur Bestimmung des Ligningehaltes von Papier die Phloroglucin- oder Anilinacetatreaktion angewendet. Eine ent-

[1]) M. Francois, Journ. de Pharm. et de Chim. **6**, 529 (1897); **10**, 16 (1899); durch Chem. Zentrbl. **69**, I, 236 (1898); **70**, II, 335 (1899). — [2]) Ellen Gleditsch und Th. F. Egidius, Ztschrft. f. anorg. Chem. **226**, 265 (1936); **228**, 249 (1936); vergl. diese Ztschrft. **111**, 25 (1937); Compt. rend. **202**, 574 (1936). H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, S. 389 (1913). — [3]) Angew. Chem. **49**, 362 (1936).

sprechende Reaktion fand der Verfasser zwischen Holzschliffpapier und 2,6-Diaminopyridin; wird nämlich das 2,6-Diaminopyridin, in 18—36%iger Salzsäure gelöst, auf Holzschliffpapier aufgetragen, so entsteht eine blutrote Färbung. Die Anwendung von schwächerer Salzsäure verzögert den Eintritt der Reaktion, bei Anwendung von Essigsäure und Eisessig findet keine Reaktion statt. Bei der Untersuchung einer größeren Reihe von Pyridinderivaten zeigte sich, daß alle Amino- und Diaminopyridine auf Holzschliffpapier Gelbfärbung verursachen und nur 2,6-Diaminopyridin Rotfärbung hervorruft, während mit Chlor-, Oxy- und Dioxypyridinen keine Färbung entsteht.

Sowohl bei technischem Lignin als auch bei reiner Cellulose, Watte oder weißem Papier versagt die Farbreaktion mit 2,6-Diaminopyridin. Mit Glucose und Arabinose entstehen nur in der Wärme und auch da nur uncharakteristische gelbe bis gelbrote Färbungen. Mit Furfurol zeigt sich nach einiger Zeit eine wenig charakteristische Rotfärbung.

Die Prüfung auf praktische Anwendbarkeit der Reaktion stellt der Verfasser den Papierchemikern anheim. Elisabeth Drexler.

Naphthalinbestimmung mittels Pikrinsäure. A. P. W. Münch und R. Th. Heukers[1]) empfehlen, die Reaktion bei 12° vorzunehmen, da einerseits bei dieser Temperatur die Dampftension der Naphthalinpikrinsäureverbindung so niedrig ist, daß eine 90—95%ige Ausbeute erzielt werden kann, und da andererseits bei 12° nicht mehr wie bei niedrigeren Temperaturen die Gefahr einer Adsorption von Benzol durch die Pikrinsäure besteht. Die Verfasser erwähnen, daß eine Erhöhung der Ausbeute nur durch Arbeiten unter erhöhtem Druck erreicht werden kann.

Zu diesen Ausführungen nehmen H. A. J. Pieters und K. Penners[2]) Stellung. Sie stellen fest, daß Naphthalinpikrat in ungesättigter Pikrinsäurelösung kaum merklich löslich ist, daß aber die Temperatur einen beträchtlichen Einfluß hat, weshalb bei der beschriebenen Naphthalinbestimmung auf mindestens 4° gekühlt werden soll. Die Verfasser erwähnen, daß dabei die Bildung von Benzolpikrat wegen der zu geringen Benzolkonzentration im Steinkohlenteergas nicht zu befürchten ist.
Elisabeth Drexler.

Über die quantitative Bestimmung aromatischer Amine mit Pikrylchlorid berichten B. L. Linke, H. Preissecker und J. Stadler[3]) und zeigen, daß die Reaktion zwischen aromatischen Aminen und Pikrylchlorid 1. von der Art der Stellung der Substituenten im Kern, 2. vom Lösungsmittel abhängig ist.

Untersucht wurden 1. primäre aromatische Amine mit negativen Substituenten, 2. primäre aromatische Amine mit positiven Substituenten, 3. sekundäre aromatische Amine, 4. Benzidin, 5. Naphthylamin, 6. m- und p-Phenylendiamin.

[1]) Chem. Weekbl. **32**, 411 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2558 (1935). — [2]) Chem. Weekbl. **32**, 566 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 121 (1936). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1280 (1932).

Dabei kamen die Verfasser zu folgenden Ergebnissen: 1. Essigesterlösungen von aromatischen Aminen mit negativen Substituenten reagieren nicht oder unvollständig. 2. o- und p-Toluidin reagieren quantitativ, m-Toluidin reagiert unregelmäßig, p-Aminophenol ergibt zu niedrige Werte (Methylierung im phenolischen Hydroxyl steigert die Reaktionsfähigkeit, so daß die Reaktion quantitativ verläuft, z. B. beim o- und p-Anisidin.) 3. Sekundäre Amine reagieren fast gar nicht. 4. Benzidin reagiert fast quantitativ, und zwar mit beiden Aminogruppen; jedoch ist das Reaktionsprodukt schwer filtrierbar, so daß eine quantitative Bestimmung nicht möglich ist. 5. Mit α-Naphthylamin erhält man eine Ausbeute von 97%; β-Naphthylamin reagiert unregelmäßig. Im Unterschied zu Anilin, welches sofort reagiert, zeigt α-Naphthylamin zunächst Rotfärbung; erst allmählich bildet sich ein weißer Niederschlag. 6. Die Bestimmung von Diaminen ist nicht möglich, da die Reaktion unregelmäßig verläuft und der entstehende Niederschlag schlecht zu filtrieren ist.

Beim Vergleich dieser Bestimmung aromatischer Amine mit der Bestimmung nach dem Diazotierungsverfahren fanden die Verfasser gute Übereinstimmung der beiden Verfahren. Elisabeth Drexler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. P. Haas.

Fettbestimmungen in Lebens- und Futtermitteln. Über refraktometrische Fettbestimmungen in Kakaowaren berichten W. Leithe und H. J. Heinz[1]). 1. Bromnaphthalinverfahren in rohen Kakaobohnen: 2 *g* fein zerkleinerte Substanz werden mit 4 *g* Seesand 2 min zerrieben, dann mit 3 *ccm* Bromnaphthalin versetzt und wieder zerrieben. Hierauf saugt man durch einen Hirschtrichter ab und bestimmt den Brechungsindex von Fettlösung und reinem Lösungsmittel. Man bildet dann die Differenz Δn nach der Gleichung:

$$\Delta n = (n_{Brom} - n_{Fettlösung})$$

und entnimmt Tabelle I (S. 206) den entsprechenden Fettgehalt.

2. Bromnaphthalinverfahren in Kakaomasse, Kakaopulver und Schokoladen: 2 *g* Substanz (Grießkonsistenz) werden im Reagensglas mit 3 *ccm* Bromnaphthalin 2 min kräftig geschüttelt, dann wird filtriert, und zwar entweder unter verschiedenen Vorsichtsmaßnahmen durch den Hirschtrichter oder durch ein Faltenfilter. Die Ermittelung des Fettgehaltes geschieht wie unter 1. Die Fettbestimmung in Kakaoprodukten kann auch in der früher[2]) schon mitgeteilten Weise nach dem Benzinverfahren durchgeführt werden. Der der Refraktometerdifferenz entsprechende Fettgehalt wird Tabelle II (S. 207) entnommen.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 72, 414 (1936). [2]) Vergl. diese Ztschrft. 103, 141 (1935).

Tabelle I.
Bromnaphthalin-Verfahren für Kakaobutter.

Δ n	%	Δ n	%	Δ n	%	Δ n	%
0	$0{,}0_7$	200	$15{,}7_9$	400	$35{,}6_{11}$	600	$61{,}3_{15}$
10	$0{,}7_7$	210	$16{,}6_9$	410	$36{,}7_{11}$	610	$62{,}8_{15}$
20	$1{,}4_7$	220	$17{,}5_9$	420	$37{,}8_{12}$	620	$64{,}3_{15}$
30	$2{,}1_8$	230	$18{,}4_9$	430	$39{,}0_{12}$	630	$65{,}8_{16}$
40	$2{,}9_7$	240	$19{,}3_{10}$	440	$40{,}2_{12}$	640	$67{,}4_{16}$
50	$3{,}6_8$	250	$20{,}3_9$	450	$41{,}4_{12}$	650	$69{,}0_{16}$
60	$4{,}4_7$	260	$21{,}2_9$	460	$42{,}6_{12}$	660	$70{,}6_{16}$
70	$5{,}1_8$	270	$22{,}1_{10}$	470	$43{,}8_{12}$	670	$72{,}2_{17}$
80	$5{,}9_8$	280	$23{,}1_{10}$	480	$45{,}0_{13}$	680	$73{,}9_{17}$
90	$6{,}7_7$	290	$24{,}1_{10}$	490	$46{,}3_{12}$	690	$75{,}6_{16}$
100	$7{,}4_8$	300	$25{,}1_{10}$	500	$47{,}5_{13}$	700	77,3
110	$8{,}2_8$	310	$26{,}1_{10}$	510	$48{,}8_{13}$		
120	$9{,}0_8$	320	$27{,}1_{10}$	520	$50{,}1_{14}$		
130	$9{,}8_8$	330	$28{,}1_{10}$	530	$51{,}5_{13}$		
140	$10{,}6_9$	340	$29{,}1_{11}$	540	$52{,}8_{14}$		
150	$11{,}5_8$	350	$30{,}2_{10}$	550	$54{,}2_{14}$		
160	$12{,}3_9$	360	$31{,}2_{11}$	560	$55{,}6_{14}$		
170	$13{,}2_8$	370	$32{,}3_{11}$	570	$57{,}0_{14}$		
180	$14{,}0_9$	280	$33{,}4_{11}$	580	$58{,}4_{14}$		
190	$14{,}9_8$	390	$34{,}5_{11}$	590	$59{,}8_{15}$		

Die Verfasser verwenden Spezialbenzin I von Schering-Kahlbaum ($n_D^{\frac{1}{5}} = 1{,}3967$). Bei Temperaturen über 22^0 verwenden die Verfasser eine Mischung von 4,40 Gew.-Teilen Spezialbenzin I und 1 Gew.-Teil Cyclohexan. Dieses Spezialbenzin II hat bei $17{,}5^0$ eine Refraktion von 1,4018, bei 25^0 eine solche von 1,3981.

Weitere Versuche über Fettbestimmungen mit bestimmter Lösungsmittelmenge teilt J. Großfeld[1]) mit. U. a. bespricht der Verfasser eine neue Vorschrift zur Fettbestimmung in Kakao und Schokolade. Danach werden 5 *g* Substanz mit 50 *ccm* Benzin vermischt, mit 10 *ccm* Wasser versetzt; in 25 *ccm* des klaren Filtrates wird der Abdampfrückstand bestimmt. Zur Prüfung von Speisefett auf Paraffinöl wird folgende Vorschrift gegeben: 5 *g* Fett werden in einem 100 *ccm*-Stehkolben mit 3 *ccm* 47%iger Kalilauge (D 1,5) und 20 *ccm* 95%igen Alkohol am Rückflußkühler 15 min verseift. Bei reinen Speisefetten wird eine klare Seifenlösung erhalten. Vorhandenes Paraffinöl erzeugt dagegen eine Trübung. Nach dem Erkalten auf Handwärme gibt man zur Seifenlösung genau 50 *ccm* Benzin (Siedepunkt 60—70^0), verschließt mit einem Korken und schüttelt einige Mal um. Auch in Gegenwart

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 418 (1936).

Tabelle II.
Für Spezialbenzin I und II.

Δ R	% Fett		Δ R	% Fett		Δ R	% Fett		Δ R	% Fett	
	Spez.-B. I	Spez.-B. II		Spez.-B. I	Spez.-B. II		Spez.-B. I	Spez.-B. II		Spez.-B. I	Spez.-B. II
0	$0{,}0_{6}$	$0{,}0_{6}$	20	$12{,}3_{7}$	$13{,}0_{7}$	40	$26{,}4_{7}$	$28{,}2_{8}$	60	$42{,}7_{9}$	$46{,}1_{10}$
1	$0{,}6_{5}$	$0{,}6_{6}$	21	$13{,}0_{6}$	$13{,}7_{8}$	41	$27{,}1_{8}$	$29{,}0_{9}$	61	$43{,}6_{9}$	$47{,}1_{10}$
2	$1{,}1_{6}$	$1{,}2_{6}$	22	$13{,}6_{7}$	$14{,}5_{7}$	42	$27{,}9_{8}$	$29{,}9_{8}$	62	$44{,}5_{9}$	$48{,}1_{10}$
3	$1{,}7_{6}$	$1{,}8_{7}$	23	$14{,}3_{7}$	$15{,}2_{7}$	43	$28{,}7_{8}$	$30{,}7_{9}$	63	$45{,}4_{9}$	$49{,}1_{10}$
4	$2{,}3_{6}$	$2{,}5_{6}$	24	$15{,}0_{6}$	$15{,}9_{7}$	44	$29{,}5_{7}$	$31{,}6_{8}$	64	$46{,}3_{9}$	$50{,}1_{10}$
5	$2{,}9_{6}$	$3{,}1_{6}$	25	$15{,}6_{7}$	$16{,}6_{8}$	45	$30{,}2_{8}$	$32{,}4_{8}$	65	$47{,}2_{9}$	$51{,}1_{10}$
6	$3{,}5_{6}$	$3{,}7_{6}$	26	$16{,}3_{7}$	$17{,}4_{7}$	46	$31{,}0_{8}$	$33{,}2_{9}$	66	$48{,}1_{9}$	$52{,}1_{10}$
7	$4{,}1_{6}$	$4{,}3_{6}$	27	$17{,}0_{7}$	$18{,}1_{8}$	47	$31{,}8_{8}$	$34{,}1_{9}$	67	$49{,}0_{9}$	$53{,}1_{10}$
8	$4{,}7_{6}$	$4{,}9_{7}$	28	$17{,}7_{7}$	$18{,}9_{8}$	48	$32{,}6_{8}$	$35{,}0_{9}$	68	$49{,}9_{9}$	$54{,}1_{11}$
9	$5{,}3_{6}$	$5{,}6_{7}$	29	$18{,}4_{7}$	$19{,}7_{7}$	49	$33{,}4_{8}$	$35{,}9_{9}$	69	$50{,}8_{10}$	$55{,}2_{11}$
10	$5{,}9_{7}$	$6{,}3_{6}$	30	$19{,}1_{7}$	$20{,}4_{8}$	50	$34{,}2_{9}$	$36{,}8_{9}$	70	$51{,}8_{9}$	$56{,}3_{10}$
11	$6{,}6_{6}$	$6{,}9_{7}$	31	$19{,}8_{7}$	$21{,}2_{7}$	51	$35{,}1_{8}$	$37{,}7_{9}$	71	$52{,}7_{10}$	$57{,}3_{11}$
12	$7{,}2_{6}$	$7{,}6_{6}$	32	$20{,}5_{7}$	$21{,}9_{8}$	52	$35{,}9_{8}$	$38{,}6_{9}$	72	$53{,}7_{9}$	$58{,}4_{11}$
13	$7{,}8_{6}$	$8{,}2_{7}$	33	$21{,}2_{7}$	$22{,}7_{7}$	53	$36{,}7_{8}$	$39{,}5_{9}$	73	$54{,}6_{10}$	$59{,}5_{11}$
14	$8{,}4_{6}$	$8{,}9_{7}$	34	$21{,}9_{7}$	$23{,}4_{8}$	54	$37{,}5_{9}$	$40{,}4_{9}$	74	$55{,}6_{10}$	$60{,}6_{11}$
15	$9{,}0_{7}$	$9{,}6_{6}$	35	$22{,}6_{8}$	$24{,}2_{8}$	55	$38{,}4_{8}$	$41{,}3_{9}$	75	$56{,}6_{10}$	$61{,}7_{11}$
16	$9{,}7_{7}$	$10{,}2_{7}$	36	$23{,}4_{7}$	$25{,}0_{8}$	56	$39{,}2_{9}$	$42{,}2_{9}$	76	$57{,}6_{10}$	$62{,}8_{11}$
17	$10{,}4_{6}$	$10{,}9_{7}$	37	$24{,}1_{8}$	$25{,}8_{8}$	57	$40{,}1_{9}$	$43{,}1_{10}$	77	$58{,}6_{10}$	$63{,}9_{12}$
18	$11{,}0_{8}$	$11{,}6_{7}$	38	$24{,}9_{7}$	$26{,}6_{8}$	58	$41{,}0_{8}$	$44{,}1_{10}$	78	$59{,}6_{10}$	$65{,}1_{12}$
19	$11{,}6_{7}$	$12{,}3_{7}$	39	$25{,}6_{8}$	$27{,}4_{8}$	59	$41{,}8_{9}$	$45{,}1_{10}$	79	$60{,}6_{10}$	$66{,}3$

von Paraffin entsteht jetzt eine klare Lösung. Nach Zusatz von 20 *ccm* Wasser verschließt man wieder, schüttelt 20—30mal um und läßt bis zur Klärung der Fettlösung stehen. Nunmehr sind die Schichten getrennt. Mittels Druckpipettierung entnimmt man 25 *ccm* Fettlösung, destilliert das Benzin ab und wägt den Rückstand nach 1stündiger Trocknung bei 105°. Aus nachstehender Tabelle liest man dann den entsprechenden Paraffingehalt ab.

Tabelle III.

Berechnung des Paraffinöl-Gehaltes aus dem Abdampfrückstand.
(Mineralöldichte = 0,88.)

Abdampf-rückstand von 25 *ccm* Benzinlösung	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	0,0	0,4	0,7	1,1	1,4	1,8	2,1	2,5	2,9	3,2
0,1	3,6	3,9	4,3	4,7	5,0	5,4	5,8	6,2	6,5	6,9
0,2	7,3	7,7	8,0	8,4	8,8	9,2	9,6	10,0	10,3	10,7
0,3	11,1	11,5	11,9	12,3	12,7	13,1	13,5	13,9	14,3	14,7
0,4	15,1	15,5	15,9	16,3	16,7	17,1	17,5	17,9	18,3	18,7
0,5	19,1	19,6	20,0	20,4	20,8	21,2	21,7	22,1	22,5	22,9
0,6	23,3	23,8	24,2	24,6	25,0	25,5	25,9	26,3	26,7	27,2
0,7	27,6	28,0	28,5	28,9	29,3	29,8	30,2	30,6	31,1	31,5
0,8	32,0	32,4	32,8	33,3	33,7	34,2	34,6	35,1	35,5	36,0
0,9	36,4	36,8	37,3	37,8	38,2	38,6	39,1	39,6	40,0	40,4
1,0	40,9	41,4	41,8	42,3	42,7	43,2	43,6	44,1	44,5	45,0
1,1	45,5	45,9	46,4	46,8	47,3	47,8	48,2	48,7	49,1	49,6
1,2	50,1	50,5	51,0	51,4	51,9	52,3	52,8	53,2	53,7	54,1
1,3	54,6	55,1	55,5	56,0	56,4	56,9	57,4	57,8	58,3	58,7
1,4	59,2	59,7	60,1	60,6	61,1	61,5	62,0	62,5	62,9	63,4
1,5	63,9	64,4	64,8	65,3	65,8	66,2	66,7	67,2	67,7	68,1
1,6	68,6	69,1	69,6	70,0	70,5	71,0	71,5	72,0	72,4	72,9
1,7	73,4	73,9	74,4	74,9	75,3	75,8	76,3	76,8	77,3	77,8
1,8	78,3	78,8	79,2	79,7	80,2	80,7	81,2	81,7	82,2	82,7
1,9	83,2	83,7	84,2	84,7	85,2	85,7	86,2	86,7	87,2	87,7
2,0	88,2	88,7	89,2	89,7	90,2	90,7	91,2	91,7	92,2	92,7
2,1	93,2	93,8	94,3	94,8	95,3	95,8	96,3	96,8	97,3	97,8
2,2	98,4	98,9	99,4	99,9	—	—	—	—	—	—

Mit den refraktometrischen Methoden zur Ölbestimmung in Cocos- und Sesamkuchen haben sich D. C. Ingraham und T. H. Simpson[1]) befaßt. Die Verfasser verwenden an Stelle von α-Bromnaphthalin reines Halowax, das zwar eine geringere Refraktion (1,6335), dafür aber auch eine geringere Dichte (1,2263) aufweist. Arbeitsvor-

[1]) Oil and Soap **13**, 222 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3962 (1936).

schrift: 2 *g* feinst zerriebene Kuchen werden in einem 3 Zoll-Mörser abgewogen. Man versetzt dann mit 4 *ccm* Halowax (Chlornaphthalin) und etwas Seesand, verreibt gründlich, filtriert und mißt das Filtrat bei 25° im Abbé-Refraktometer. 1° Temperaturerhöhung vermindert die Refraktion um 0,00045. 1% Fettsäure im Öl drückt die Refraktion bei Cocosfett um 0,00013, bei Sesamöl um 0,00009 herab. Zu beachten ist, daß Cocoskuchen vor dem Verreiben erst 20 min auf 100° erhitzt wird. Man läßt dann auf 50° abkühlen. Bei Sesamkuchen erwärmt man nur auf 50°. Die Werte der Halowax-Methode unterscheiden sich nur wenig von der direkten Fettbestimmung. Die Gesamtanalyse dauert 8 min.

L. Zeleny und D. A. Coleman[1]) haben die Jodzahl in Leinsaatölen refraktometrisch ermittelt. Die Differenz zwischen der Jodzahl nach Wijs und der refraktometrischen Jodzahl betrug $\pm$ 0,82. Das Verfahren ist nur bei frisch gemahlener Saat anwendbar. 2 *g* Saat werden mit 20 *ccm* Petroläther extrahiert, die Mischung wird filtriert, der Auszug verdunstet und 30 min bei 105° getrocknet. In dem Rückstand wird die Refraktion ermittelt (n_D^{25}). Die Jodzahl berechnet sich dann aus der Gleichung

$$\text{Jodzahl} = -12513{,}87 + 8584{,}996 \cdot n_D^{25}.$$

R. Strohecker.

Untersuchung von Fleisch und Fleischlake. Zur Beurteilung der Fleischgüte haben I. A. Smorodinzew und N. N. Krylova[2]) die elektrische Leitfähigkeit und die Oberflächenspannung von Fleischauszügen herangezogen. Die Leitfähigkeit steigt bei 4° nach 12—24 Stdn. um 8—13% des ursprünglichen Wertes und bleibt dann 18 Tage konstant. Bei 34° steigt sie in den ersten 24 Stdn. um 8—10%, nach 2—3 Tagen um 25—40% des Anfangswertes. Umgekehrt sinkt die Oberflächenspannung bei beginnender Verdorbenheit um 12—30%. H. Keller[3]) hat die Rolle, die das Bindegewebe bei der p_H-Bestimmung des Fleisches spielt, näher untersucht. Das Bindegewebe frisch geschlachteter Tiere zeigt p_H-Werte von 7,0—7,4. Wegen dieser hohen Werte darf daher bindegewebehaltiges Muskelfleisch nicht zur p_H-Messung verwendet werden. Der hohe p_H-Wert des Bindegewebes begünstigt den Eintritt von Fäulniserscheinungen.

Über die chemischen Methoden zur Beurteilung der Qualität der Salzlaken, insonderheit über die qualitative Untersuchung untauglich gewordener Salzlaken, berichtet F. S. Okolow[4]). Notwendig sind hierzu die Reaktionen auf Peroxydase und Schwefelwasserstoff sowie die Methylenblauentfärbung. Wichtig sind jedoch auch die organoleptischen Eigenschaften.

Über die quantitativen Untersuchungen zur Beurteilung

[1]) Oil and Soap **13**, 253 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2496 (1937). [2]) Journ. of Biochemistry **23**, 453 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 750 (1937). [3]) Ztschrft. f. Fleisch- u. Milchhyg. **47**, 89 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1315 (1937). [4]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, 25 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2698 (1937).

der Güte der Salzlaken berichten G. S. Schawski und B. A. Wikulow[1]). Spezifisch für die zum Einsalzen von Fischprodukten verwendeten Laken ist die Bestimmung der Jodabsorption mit Jod-Jodkalium. Normale Salzlaken absorbieren 0,116—1,006 *g* Jod je Liter. Beim Verderben werden diese Zahlen erhöht. Dasselbe gilt für den Säuregrad der Laken, der normalerweise 0,35—1,149 *mg* KOH je Liter entspricht.

R. Strohecker.

Untersuchung von Speisefetten. Bei der Prüfung auf geringe Mengen Butterfett neben Cocosfett empfiehlt J. Großfeld[2]), neben der Buttersäurezahl (B) eine weitere Kennzahl heranzuziehen, und zwar zweckmäßigerweise die Restzahl (R). Zur Berechnung dient folgende Gleichung:

$$\text{Milchfett} = 5{,}12\ \text{B} - 0{,}12\ \text{R}.$$

M. Gorjajew[3]) fand eine lineare Abhängigkeit der Viscosität des Butterfettes von der Temperatur innerhalb 50—100°. Bei 30° wird die Bestimmung der Viscosität infolge langsamen, partiellen Erstarrens der Glyceride erschwert.

Über den Nachweis von Diacetyl in Speisefetten berichtet Krystyna Przybyszewska-Sporzyńska[4]). Die Verfasserin empfiehlt folgendes Verfahren: 50—250 *g* Fett werden mit $^1/_{10}$ Volumen Alkohol (96%ig) im Glycerinbad bei 130° durch einen langen Kühler destilliert. Die Vorlage wird mit Eis gekühlt. Die Destillation wird unterbrochen, wenn in der Vorlage das Volumen des zugesetzten Alkohols erreicht ist. Nach Zusatz der doppelten Menge Wasser zum Destillat schüttelt man dreimal mit je 3 *ccm* Chloroform aus. Zum Chloroformauszug gibt man 0,5 *ccm* 10%ige wäßrige Hydroxylaminchlorhydratlösung (NH_2OH . HCl), 0,6 *ccm* n-Natronlauge, schüttelt 2 min, fügt 0,5 *ccm* 1%ige Nickelsulfatlösung und 0,2 *ccm* n-Essigsäure zu und schüttelt im Scheidetrichter kräftig durch. Man verdampft dann die Chloroformschicht und vergleicht den hinterbleibenden Fleck mit Standardflecken. Für die Vergleichsskala werden 100 *g* Cocosfett mit 10 *ccm* Alkohol und 1 *ccm* wäßriger Lösung von 1,0; 0,75; 0,5; 0,25 und 0,12 *mg* Diacetyl versetzt und wie oben untersucht. Aus normal gesäuertem Rahm gewonnene Butter enthielt danach 0,2—1 *mg* Diacetyl im *kg*. Eine 8 *mg* Diacetyl enthaltende Butter war nicht mehr normal, sie roch scharf. In Margarine wurden 4—14 *mg* Diacetyl im *kg* angetroffen.

K. Meinel[5]) empfiehlt die Brombindungszahl als Kennzahl für Fette. Die Bestimmung wird in folgender Weise durchgeführt: 5 *g* des ungesättigten Glycerides werden in 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, der gegen methylalkoholische Bromlösung stabil sein muß, gelöst. Dann läßt man aus einer Bürette langsam 20 *ccm* 5%ige methylalkoholische Bromlösung, der 5% Calciumbromid zugesetzt sind, zufließen. Nach

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, 43 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2698 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 434 (1936). — [3]) Lait **16**, 943 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1585 (1937). — [4]) Przemysł Chem. **20**, 187 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1585 (1937). — [5]) Fette und Seifen **43**, 250 (1936).

völligem Umsatz des Broms setzt man 20—30 *ccm* Wasser zu und titriert die gebildete Bromwasserstoffsäure. Unter Brombindungszahl versteht der Verfasser den Quotienten aus der Menge des addierten Broms und der des umgesetzten Broms. Die Zahl unterscheidet sich wesentlich von der Jodzahl, die den Grad der Ungesättigtheit anzeigt; die Brombindungszahl spricht dagegen auf verschieden konstituierte, ungesättigte Verbindungen und auf Veränderungen in der Lage der Doppelbindungen an. Die Brombindungszahlen einiger Öle ergeben sich aus nachstehender Tabelle:

Leinöl	85,5	Palmöl	83,4
Mohnöl	83,9	Cyclo-Hexan	83,2
Nußöl	84,5	Sesamöl	83,7
Sonnenblumenöl	84,8	Ricinusöl	82,1
Sojaöl	84,4	Baumwollsaatöl	82,5
Olivenöl	83,7	Dorschlebertran	80,8
Bittermandelöl	84,6	Palmkernöl	80,3
Rapsöl	84,2	Holzöl	38—57
Aprikosenkernöl	84,2	Leinölstandöl techn.	70—73
Waltran	85,0	Holzölstandöl	64
Robbentran	84,7	Linolensäure	85,4
Sardinentran	83,7	Elaeostearinsäure	10,5
Heringstran	83,1		

Mit den objektiven Methoden zur Beurteilung der Butterqualität hat sich S. A. Schafirjan[1]) befaßt. Der Verfasser hält die nachstehend beschriebene titrimetrische Bestimmung der Katalasezahl für genauer als die gasometrische Methode. Arbeitsvorschrift: 2 *g* bei 30—40° geschmolzene Butter werden mit 50 *ccm* gleichwarmem Wasser vermischt und auf 25° abgekühlt. Bei dieser Temperatur läßt man nach Zusatz von 10 *ccm* 0,3%igem Wasserstoffsuperoxyd 2 Stdn. stehen. Ein Kontrollversuch wird mit der aufgekochten und abgekühlten Butteremulsion angestellt. Nach 2 Stdn. werden die beiden Proben mit 5 *ccm* 10%iger Schwefelsäure angesäuert und mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung auf eine 20 Sek. bestehen bleibende Rosafärbung titriert. Die Differenz zwischen Versuch und Kontrollprobe, auf 100 *g* Butter berechnet, entspricht der Katalasezahl. Die Katalasezahl betrug bei Streptococcus lactis 0, bei Bac. subtilis 517, bei Bac. aerogenes 20,8, bei Bac. coli 20,1, bei Bac. mycoides 414, bei Bac. mesentericus 153, bei Bac. fluorescens liquefac. 282, bei Bac. Zopfii 260. Eine hohe Katalasezahl frischer Butter ist ohne Zweifel ein Anzeichen bakterieller Infektion. Die Katalasezahl nimmt bei 0° schnell zu.

F. Provvedi[2]) hat sich mit den Farbreaktionen von Pflanzenölen befaßt. Bezüglich der Carr-Price-Reaktion weist der Verfasser darauf hin, daß sie unspezifisch ist. Neben Vitamin A geben viele Verbindungen mit Doppelbindungen auch die Reaktion. Baumwollsaatöl

[1]) Milch-Ind. (russ.) **3**, 24 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1826 (1937). — [2]) Olii minerali, olii grassi, colori vernici **16**, 103 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1832 (1937).

zeigt eine Rotbraunfärbung, die von keinem anderen Öl gegeben wird und deshalb noch den Nachweis von 2% Baumwollsamöl gestattet. Ranzige Öle geben andere Farbreaktionen.

Über den Nachweis von Erdnußöl in Oliven- und Mandelöl berichtet N. Evers[1]). Der Verfasser hat die von J. Bellier[2]) zuerst vorgeschlagene Methode etwas modifiziert. Arbeitsvorschrift: 1 *ccm* Öl wird mit 5 *ccm* alkoholischer 1,5 n-Kalilauge 5 min auf dem Wasserbad verseift; dann fügt man 50 *ccm* 70%igen Alkohol zu und außerdem 0,8 *ccm* Salzsäure (D 1,16). Durch Erhitzen bringt man die Niederschläge in Lösung und kühlt dann unter Rühren mit dem Thermometer ab, so daß die Temperatur in der Minute um 1° fällt. Bleibt die Lösung bis 9° klar, so ist Erdnußöl abwesend, andernfalls wird die übliche Prüfung auf Erdnußöl durchgeführt. Der Verfasser gibt als Trübungspunkt für verschiedene Öle folgende Werte an:

Erdnußöl . . .	39,0—40,0° C	Olivenöl	10,0° C
Rüböl	22,5° „	Maisöl	7,5° „
Sesamöl	15,0° „	Teesamenöl A	9,5° „
Baumwollsaatöl. . . .	13,0° „	„ B	2,5° „

In Mischungen, die ausschließlich Olivenöl und Erdnußöl enthalten, ist der Trübungspunkt ein Maß für den Erdnußfettgehalt. Der Trübungspunkt von Mandelöl ist tiefer als der von Olivenöl; er liegt bei — 0,5 bis 1,5°, bei Aprikosenkernöl bei — 4,0 bis — 8,5°.

Zusatz von Erdnußöl zu Mandelöl lieferte folgende Trübungstemperaturen.

Erdnußölzusatz in %	Trübungstemperatur ° C
0	1,0
5	4,5
7,5	9,5
10,0	15,0
20,0	20,5
30,0	26,5
50,0	32,5
75,0	36,5

5% Erdnußöl lassen sich daher bei Abwesenheit anderer Öle in Mandelöl nachweisen.

Nach G. N. Grinling[3]) läßt sich Aprikosenkernöl in fettem Mandelöl nach folgender einfacher Probe nachweisen: Beim Schütteln des Öles mit Kalkwasser bleibt Mandelöl klar, während Aprikosenkernöl eine bleibende Emulsion bildet. 10% Aprikosenkernöl sind danach noch nachweisbar.

K. Száhlender[4]) berichtet u. a. über Mikrosäurebestimmungen in Ricinusöl. Als Bürette (Abb. 34, S. 213) verwendet er eine in 0,001 *ccm* eingeteilte Capillarpipette A von 0,1 *ccm* Inhalt, wie sie bei

[1]) Analyst **62**, 96 (1937). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 238 (1905). — [3]) Schimmels Berichte S. 124 (1936). — [4]) Arch. der Pharm. **275**, 1 (1937).

der Blutzuckerbestimmung nach H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[1]) verwendet wird. Am unteren Ende trägt die Capillarpipette eine Injektionskanüle, am anderen Ende ist sie mit der Glasbirne B durch Gummischlauch verbunden. Die Glasbirne ist wiederum mit einem 40 *cm* langen Glasrohr C verbunden. B und C sind bis zur Höhe x mit Wasser gefüllt; sie haben beide ein Volumen von je 10 *ccm*. Die Flüssigkeit von A wird durch Heben oder Senken von C entnommen. 1 Tropfen = 6 *mg*. Der kleinste Tropfenbruch, der abgenommen werden kann, ist 0,0002 *ccm*. Als Indikator wird Alkaliblau 6 B in einer solchen Menge verwendet, daß die Lösung in der Durchsicht farblos, in der Aufsicht blaßblau erscheint. Angewendet wird 0,5 *ccm* alkoholische Lösung. Zur Titration wird wäßrige 0,05 n-Kalilauge verwendet.

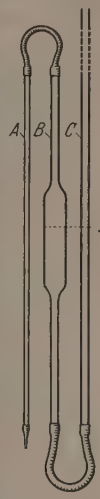


Abb. 34.

Eine Analyse von Bananenöl teilt A. R. Moss[2]) mit. Das Öl ist zu 0,72—0,80% in der trockenen Fruchtmasse enthalten. Das Öl zeigt folgende Werte:

Brechungsindex n_D^{40} 1,4648	Sterine (als Digitonide) 30,6%
Jodzahl 82	des Unverseifbaren
Unverseifbares . . 14,4%	Mittleres Molekulargewicht
	der Fettsäuren 286
	Jodzahl der Fettsäuren . 90

Das Sterindigitonid hat nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol einen Schmelzpunkt von 135° und eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ (Benzol) von 20,0°. Der Schmelzpunkt des Acetates lag bei 124°.

Zur Fettbestimmung in fertigen Speisen schlägt B. I. Rudoschewskaja[3]) folgende Methode vor: 2—3 *g* gut verriebene Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben mit 15 *ccm* 25%iger Natronlauge versetzt und über kleiner Flamme erhitzt, bis vollständige Homogenisierung eingetreten ist. Nach dem Absetzen gibt man 25%ige Salzsäure im Überschuß zu, führt in einen Cylinder mit eingeschliffenem Stopfen über und versetzt mit 10 *ccm* Alkohol sowie 50 *ccm* Äther. Nach dem Durchschütteln und Absetzen liest man die Höhe der Ätherschicht ab, entnimmt ihr 10 *ccm* und bestimmt dann den Fett- bzw. Fettsäuregehalt. Die Werte stimmen mit den Soxhletwerten überein.

R. Strohecker.

Untersuchung von Milch. Magdeleine Bierry und Chr. Dumazert[4]) verwenden das Quecksilber-Cadmiumreagens von Chr. Dumazert und Magdeleine Bierry[5]) zur Mikro-Lactosebestimmung in der Milch. Reagenzien: 1. Quecksilber-Cadmiumreagens: Man versetzt 20 *g* QuecksilberII-nitrat und 1 *g* Cadmiumnitrat mit einer zur Auflösung des Quecksilbernitrates

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). — [2]) Analyst **62**, 32 (1937). — [3]) Problems nutrit. (russ.) **4**, 83 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2051 (1937). — [4]) Compt. rend. de la soc. de biologie **119**, 1029 (1935). — [5]) Compt. rend. de la soc. de biologie **119**, 737 (1935).

gerade ausreichenden Menge Salpetersäure und füllt mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* auf. 2. Natronlauge vom Titer $t = \frac{50 - V}{20} - 0{,}25$. [$50 - V$ = Volumen 0,1 n-Natronlauge, das zur genauen Neutralisierung von 2 *ccm* (1) nötig ist: d. h. man versetzt die 2 *ccm* (1) mit 50 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, kocht 1 min und titriert dann den Laugenüberschuß mit V *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure zurück; 0,25 = Korrekturkoeffizient, der der Enteiweißung entspricht[1])]. 3. Alkalisierungsreagens: 1,78 *g* $Na_2HPO_4.2\,H_2O$ und 40 *ccm* 0,1 n-Natronlauge werden mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* gebracht. 4. 0,0625 n-Jodlösung. 5. n-Schwefelsäure. 6. Gesättigte Boraxlösung. 7. 0,005 n-Thiosulfatlösung. 8. $ZnCl_2$-ZnJ_2-Stärkelösung nach H. Trommsdorff[2]). — Ausführung: Man läßt 1 *ccm* Milch in ein kleines Reagensrohr sehr langsam einfließen und fügt dann 1 *ccm* Wasser und 1 *ccm* (1) zu. Dann schüttelt man gut durch, setzt 1 *ccm* (2) zu, läßt 15 min ruhig stehen und filtriert durch Papier in einen 50 *ccm*-Meßkolben; das Filtrat darf sehr leicht getrübt sein. Nach 4maligem Waschen mit destilliertem Wasser bringt man das Filtrat auf 50 *ccm*. Zu 5 *ccm* des neutralen, vollkommen geklärten Filtrates werden in einen 60 *ccm*-Schliffkolben nacheinander 5 *ccm* (3) und 2 *ccm* (4) gegeben. Daneben wird ein Blindwert mit 5 *ccm* destilliertem Wasser anstatt des Enteiweißungsfiltrates angesetzt. Man schüttelt gut durch und läßt 30 min bei Zimmertemperatur stehen. Nach Zusatz von 3 *ccm* (5) und Schütteln fügt man rasch 10 *ccm* (6) hinzu. Gegen Ende der Rücktitration des Jodüberschusses wird (8) zugesetzt. Ist N die Anzahl *ccm* (7) beim Blindwert und n die entsprechende Zahl beim Hauptversuch, so ist der Lactosegehalt in 1 *l* Milch, ausgedrückt in wasserfreier Lactose: $(N - n) \times 8{,}55$; in wasserhaltiger Lactose ausgedrückt: $(N - n) \times 9$. — Bekannte Lactosemengen können in 1 *ccm* Milch bis auf 2% wiedergefunden werden. Die Werte sind fast durchweg um 1—4% höher als nach der Methode von G. Bertrand. (Tabelle mit Werten von Kuh- und Ziegenmilch im Original.) P. Haas.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. M. Hartmann. K. Fresenius.

Kohleuntersuchungen. Über die Möglichkeiten der Prüfung der Verkokungseignung von Kohlen im Laboratorium haben A. Jenkner, F. L. Kühlwein und E. Hoffmann[3]) eingehend berichtet. Die Backfähigkeitszahl liefert nur einen Anhalt für das Schmelz- und Bindevermögen einer Kohle, nicht aber für die Eigenschaften des erhaltenen Kokses.

Das vorgeschlagene Untersuchungsgerät, das in Anlehnung an das Verfahren des Bureau of Mines[4]) geschaffen worden ist, besteht aus

[1]) Einzelheiten der Bereitung dieser Lauge siehe bei Dumazert und Bierry, a. a. O. — [2]) Diese Ztschrft. 8, 359 (1869). — [3]) Glückauf 70, 473 (1934). — [4]) U. S. Department of Commerce, Bureau of Mines, Bull. 344 (1931).

einer Retorte aus geschweißtem Stahlblech von 330 *mm* Weite und 660 *mm* Höhe. Ihre Heizung kann elektrisch oder mit Gas erfolgen. Die Retorte dient zur Aufnahme von etwa 1,5 *kg* Kohle, die als Betriebskörnung bei entsprechendem Wassergehalt verkokt wird. Während des Einfüllens wird die Kohle durch entsprechendes Einpressen verdichtet, bis das mittlere Betriebsschüttgewicht erreicht ist. Der Verschluß der Retorte erfolgt durch Aufschrauben eines mit einer Dichtung versehenen Deckels, die Heizung soll bis 1000° erfolgen. Durch Einschalten geeigneter Widerstände ist dabei die Einstellung jedes gewünschten Verkokungsfortschrittes von der Schwelung bis zur Hochtemperaturentgasung möglich. Die Temperaturmessung erfolgt durch Thermoelemente, die an der Retorteninnenwand und in der Mitte des Kohle-Einsatzes angebracht sind und sich in Pythagoras-Schutzrohren befinden.

Die Kondensation des Destillationswassers und des größten Teiles des Teeres erfolgt in einem Rückflußkühler. Die letzten Teerreste werden durch ein Wattefilter zurückgehalten oder auf elektrostatischem Wege entfernt. Das Gas tritt daraufhin durch zwei zur Auswaschung des Ammoniaks mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen, nachfolgend wird der Schwefelwasserstoff mit essigsaurer Cadmiumacetatlösung ausgewaschen, und schließlich können die gebildeten Benzolkohlenwasserstoffe mit Aktivkohle adsorbiert werden. Das gereinigte Gas wird in einem Gassammler aufgefangen, mit dem durch entsprechendes Öffnen seines Abflußhahnes für die Einhaltung bestimmter Druckverhältnisse in der Vorrichtung während des Versuches gesorgt wird. Die je nach der Menge und der Art der Kohle erzeugte Gasmenge beträgt 300 bis 500 *l* und ist für Heizwertbestimmungen im Junkers-Calorimeter ausreichend.

Der erhaltene Koks wird herausgenommen, gewogen und seine Menge in einer der Micum-Trommel nachgebildeten Laboratoriumstrommel von H. Broche und H. Nedelmann[1]) auf seine Festigkeit geprüft. Es kann somit in einem einzigen Arbeitsgang das Ausbringen an Gas, Koks und an Nebenerzeugnissen erfaßt werden. Durch die Ausführung von Vergleichsversuchen mit Betriebsverkokungen in normalen Horizontalkammeröfen wird ferner gezeigt, daß eine sehr gute Übereinstimmung erzielt wird.

Über die Plastizität von Steinkohlenschmelzen und eine neue Methode zu ihrer Bestimmung hat Schroth[2]) in einem Vortrag berichtet. Nach Besprechung der bisher bekannt gewordenen Methoden zur Bestimmung des Erweichungsverhaltens von Steinkohle[3]) wird ein neues Verfahren mitgeteilt, bei dem durch die erhitzte Kohle ein Rührer durchgedreht wird. Es wird daraufhin die Stromaufnahme dieses Motors als Maß für die Zähigkeit angenommen.

Vergleicht man die mit dieser Rührapparatur gefundenen charakteristischen Temperaturpunkte des Schmelzbeginnes und der Wieder-

[1]) Glückauf **68**, 769 (1932). — [2]) Angew. Chem. **49**, 567 (1936). — [3]) K. Bunte, H. Brückner und W. Ludewig, vergl. diese Ztschrft. **107**, 73 (1936).

verfestigung mit den entsprechenden Temperaturpunkten einer ohne die apparativen Abwege verschiedener Bearbeiter bestimmten Foxwellkurve, so zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung. Es kann also als feststehend angenommen werden, daß eine richtig aufgenommene Foxwellkurve mindestens die Breite des Temperaturbereiches des Schmelzzustandes zu bestimmen gestattet. Die Höhe des Druckwiderstandes erlaubt Rückschlüsse auf den wirklichen plastischen Zustand innerhalb gewisser Grenzen. Gleichzeitig gibt die mit der neuen Apparatur aufgenommene Kurve Aufschluß über den Verlauf der Zähigkeit und über den Temperaturpunkt der jeweilig größten Dünnflüssigkeit. Sie gestattet auch, durch Vergleichsversuche sich einen Begriff zu bilden, wie dünnflüssig gegebenenfalls die Kohlenschmelze werden kann. Vergleicht man nämlich die Zähigkeit einer Mischung von 65 Teilen Kolophonium mit 35 Teilen Terpentinöl bei verschiedenen Temperaturen durch Messung in der neuen Apparatur mit den Ergebnissen, die dasselbe Material im Höpplerviscosimeter zeigt, so ergeben sich Werte, die zwischen 1 und 7 Kilopoisen liegen; ein Grad von Dünnflüssigkeit also, der weit unter dem aller in der Technik gebräuchlichen Petrol-Bitumina liegt. Hierdurch wird auch erklärlich, warum gewisse Kohlen unter besonderen Umständen einen Koks mit Poren bis zu 15 *mm* ⌀ und einer Wandstärke dieser Poren von weniger als 0,1 *mm* bilden können.

Als Zersetzungstemperatur bituminöser Kohlen mit einem Kohlenstoffgehalt von 77—90% haben H. W. Hibbott und R. V. Wheeler[1]) die Temperatur bezeichnet, bei der die Gasabspaltung plötzlich stark ansteigt.

Eine Methode zur Bestimmung der Gasentwicklung aus Kohle hat D. J. W. Kreulen[2]) beschrieben. Das hierfür benötigte Gerät besteht aus einem Aluminiumblock mit einem einsetzbaren Platintiegel, in dem die Kohle von 10^0 zu 10^0 ansteigend je 1 Stde. lang erhitzt wird. Die Temperatur der höchsten Gasentwicklung hängt in einfacher Weise von dem Gesamtgehalt der Kohle an flüchtigen Bestandteilen ab.

Auf eine Mitteilung über den Einfluß der Verkokungstemperatur, der Feuchtigkeit und Korngröße der Kokskohle auf die Ausbeute an Nebenprodukten von B. G. Šimek und F. Coufalik[3]) sei kurz hingewiesen.

Die im Laboratoriumsmaßstab in einer Retorte durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß zunehmende Korngröße einen ungünstigen Einfluß auf die Ausbeute an Teer und Ammoniak, in geringerem Maße auch auf die an Benzol hat. Zunehmender Wassergehalt erhöht die Ammoniak- und Benzolausbeuten. Höhere Entgasungstemperatur hat allgemein einen ungünstigen Einfluß auf die Ausbeuten an Nebenprodukten, ohne daß jedoch deren Beschaffenheit verschlechtert werden muß.

Die gleichen Verfasser[4]) haben ferner eine damit zusammenhängende

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1084. — [2]) Journ. Fuel Soc. Japan **13**, 190 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1064 (1934). — [3]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **2**, 101 (1935). — [4]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **2**, 114 (1935).

Arbeit über die Verkokungseigenschaften der petrographischen α-Gefügebestandteile der Kohlen durchgeführt.

Über die Durchführung von Schwelproben im Laboratorium haben B. G. Šimek, F. Coufalik und Z. Beranek[1]) berichtet. Bei einer Nachprüfung der verschiedenen Methoden zeigte es sich, daß jeder gewisse Mängel anhaften, die einer richtigen, reproduzierbaren und dabei einfachen quantitativen Destillation im Wege stehen. Die mitgeteilten Verbesserungen erstrecken sich auf die Methode nach F. Fischer und H. Schrader[2]) unter Verwendung der Aluminium-Schwelretorte. Das Einsetzen der abgewogenen Kohleprobe und Zurückwägen des Halbkokses wird vereinfacht durch Aluminiumeinlagen, die dem inneren Hohlraum der Retorte angepaßt sind. Die Retorte selbst ist aus Stahl angefertigt, um eine vollkommene Dichtheit zu gewährleisten; sie wird in einen Aluminiumblock eingesetzt, um ohne Überhitzung des Retortenbodens eine gleichmäßige Erwärmung zu erzielen. Die Abdichtung des Deckels erfolgt mit einem Kupferring mit Asbesteinlagen und einem aufgesetzten Bügel, der den Deckel auf die Retorte aufpreßt. Der Innenraum der Retorte von 100 *mm* Durchmesser und 200 *mm* Höhe ist bemessen für 100 *g* Kohle. Die Messung des Temperaturanstiegs erfolgt mit einem in einem Schutzrohr befindlichen Eisen-Konstantan-Thermoelement, dessen Lötstelle sich direkt in der Kohle befindet. Daneben wird die Temperatur des Aluminiumheizblocks durch ein in einer Bohrung befindliches Thermoelement beobachtet. Das Destillationsgas wird zunächst durch eine mit einem Aluminiumblock auf 150° C erhitzte Vorlage geleitet, in der der Teer wasserfrei kondensiert wird. Anschließend wird das Gas durch einen Rückflußkühler geleitet, um den restlichen Teer und das Wasser zu kondensieren, während die Benzindämpfe nach Trocknung des Gases mit Chlorcalcium und Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Cadmiumacetatlösung in einer mit flüssiger Luft auf —100° C gekühlten Vorlage abgeschieden werden.

Vergleichsversuche mit der ursprünglichen Retorte von Fischer und Schrader und mit der neuen Anordnung ergaben allgemein gute Übereinstimmung; die Teerausbeute mit der letzteren ist jedoch etwas höher und die Gaszusammensetzung infolge des Ausschlusses eines Eindringens von Luft in die Retorte wesentlich anders.

Im Anschluß daran haben B. G. Šimek und F. Coufalik[3]) festgestellt, daß bei Zugabe von Mineralstoffen wie von Calciumacetat oder Eisenoxyd zur Kohle entgegen verschiedenen Literaturangaben keine Erhöhung der Teer- und Ölausbeute und keine Herabsetzung der absoluten Ausbeute an Phenolen und sauren Ölen erzielt werden kann. Ebensowenig wird eine Methylierung der Teerbestandteile erreicht. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd tritt infolge Crackung des Teers eine gewisse Erhöhung der Ausbeute an Benzinkohlenwasserstoffen ein.

H. Brückner.

---

[1]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **2**, 3 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 463 (1928). — [3]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **2**, 18 (1935).

Zement. Zu der Bestimmung des freien Kalkhydrats in erhärtetem Zement und Zement-Traßmischungen sowie des gebundenen Kalkhydrats in Kalk-Traßmischungen bemerken R. Grün und K. Obenauer[1]), daß man die bei der Erhärtung von Hüttenzementen gebundenen Wasser- und abgespaltenen Kalkhydratmengen nicht, wie dies von anderer Seite geschehen ist, auf den Anteil Zement im Portlandzementklinker allein beziehen darf, sondern auch auf die mitreagierende Schlacke, denn in den Mischungen von Portlandzement mit Hochofenschlacke wird mehr Kalkhydrat beim Erhärten frei als beim Erhärten von reinem Portlandzement. Im Hüttenzement entfällt auf den Anteil Portlandzement etwa doppelt so viel Anmachwasser wie auf Portlandzement allein. Der Schutz des Zements gegen Auslaugen bei Zusatz von Hochofenschlacke beruht nicht auf einer Verminderung des beim Erhärten aus dem Portlandzement freiwerdenden Kalkhydrats.

P. Schläpfer und P. Esenwein[2]) führten Untersuchungen aus über die Bestimmung des freien Kalkes und des Calciumhydroxyds in Zementklinkern, Zementen, Schlacken und abgebundenen hydraulischen Mörteln.

Die bei der Reaktion der Trockenzemente mit Wasser entstehenden wasserhaltigen Calciumsilicat- und -aluminatgele geben den größten Teil ihres Konstitutionswassers erst bei Temperaturen über 350° C ab, etwa 0,5% Wasser sogar erst oberhalb 800° C. Durch Aufnahme von Kohlendioxyd bei Erhöhung der Temperatur kann sogar die festgestellte Wasserabgabe kleiner erscheinen, als sie in Wirklichkeit ist. Man darf deshalb den Gewichtsverlust erhärteter Zemente nach dem Verfahren von Bessey durch Glühen bei 350—550° C nicht als durch die Entwässerung des Calciumhydroxyds allein bedingt ansehen, denn nach Bessey findet man häufig viel höhere Werte für Calciumhydrat, als in den Mörteln vorhanden ist. Die Verfasser geben dann eine für freies Calciumoxyd spezifische Reaktion mit Nelkenöl an. Dieses bildet mit freiem Kalk innerhalb 30 min große, stark gelb gefärbte, doppelbrechende Krystalle von Calcium-Eugenolat (n 1,59—1,57).

Die Verbindung krystallisiert anscheinend rhombisch, ist optisch positiv mit gerader Auslöschung. Da die Calcium-Eugenolatbildung nur am freien Kalkkorn selbst stattfindet, kann man dadurch die Größe der freien Kalkteilchen sowie deren Verteilung im Klinker feststellen. Mit dem Whiteschen Reagens, das eine regellose Ausscheidung von Calcium-Phenolat in dem ganzen Prüfungssystem bewirkt, kann nur das wirkliche Vorhandensein von freiem Calciumoxyd festgestellt werden.

Außer den genauen Analysenvorschriften für die Ausführung der Glykolatmethode zur Bestimmung des freien Calciumoxyds in Trockenzementen und abgebundenen Mörteln, geben die Verfasser auch genaue

[1]) Zement **25**, 827 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1234 (1937). — [2]) Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. **2**, 283 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2848 (1937).

Vorschriften an zur Ausführung der modifizierten Glyceratmethode. Nach dieser wird 0,25—1 *g* feinst geriebene Substanz in einer trockenen Achatschale mit 2 *ccm* absolutem Alkohol und 3 *ccm* wasserfreiem Glycerin 10 min lang zerrieben. Dieses Produkt wird dann in einen 300 *ccm*-Glasrundkolben übergeführt und die Schale 2mal mit je 10 *ccm* Alkohol nachgewaschen. Zu dem Kolbeninhalt fügt man 50 *ccm* reines wasserfreies Glycerin und erhitzt zuerst 20 min bei 70° C und dann noch 10 min lang bei 95° C unter Schütteln. Darauf titriert man mit 0,1 n-Benzoesäurelösung bis auf Hellbraunrosa. Als Indikator verwendet man je 3 Tropfen einer Lösung von 0,1 *g* Phenolphthalein und 0,15 *g* α-Naphtholphthalein in 100 *ccm* Äthanol.

Um die Zusätze in Zementen titrimetrisch zu bestimmen, geben Grifzow und Rakow[1]) 0,25 *g* des getrockneten Zementes in ein mit 30 *ccm* Wasser beschicktes Kölbchen, fügen 8 *ccm* n-Salzsäure hinzu, schütteln kräftig, spritzen die Gefäßwand mit 30 *ccm* Wasser ab und erhitzen das bedeckte Kölbchen 5—7 min zum Sieden, worauf mit 0,25 n-Natronlauge titriert wird. Die Ergebnisse sollen befriedigend ausfallen. W. M. Hartmann.

Analyse von Feldspat und Basalt. Zur Bestimmung des Wirkungswertes von Kaliumbromat- und Natriumthiosulfatlösungen, wie sie bei der Feldspatanalyse zur volumetrischen Tonerdebestimmung nach Knowles-Redmond benötigt werden, führt E. W. Koenig[2]) reines Aluminium in das Oxim $Al(C_9H_6ON)_3$ über. Dieses wird in Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit einem Überschuß der einzustellenden Kaliumbromatlösung versetzt und dann mit einer Thiosulfatlösung unbekannten Gehaltes zurücktitriert. Die nämliche, in Salzsäure gelöste Menge Al-Oxim wird mit einem größeren und eine dritte Probe mit einem noch größeren Überschuß an Kaliumbromat versetzt und mit derselben Thiosulfatlösung austitriert. Trägt man die verwendeten *ccm* Kaliumbromatlösung auf einer Abscisse und die verbrauchte Thiosulfatlösung auf der Ordinate auf, so läßt sich aus diesem Bild die Normalität der Lösungen leicht berechnen. 1 *ccm* n-$KBrO_3$-Lösung entspricht 4,2475 *mg* Al_2O_3.

A. Vasel[3]) gibt Richtlinien an für die gleichzeitige Bestimmung von Kaolin und Ton in Feldspat-Resttonen, die sich durch Ermittlung der Laugenbeständigkeit gebrannter Materialien ausführen läßt, denn nach dem Brande zeigt Kaolin ein anderes Verhalten bei der Behandlung mit Natronlauge wie der Ton. Aus diesem entsteht durch den Brand Metaton (Al_2O_3, 2 SiO_2), während sich aus reinem Kaolin Mullit (n 3 Al_2O_3, 2 SiO_2) bildet. In letzterem Falle tritt also eine Verminderung der Laugenbeständigkeit um die durch die Natronlauge herausgelöste Kieselsäure ein. Hieraus kann man die Menge des im Rohstoff ursprünglich vorhandenen Kaolins berechnen.

[1]) Zement (russ.) **4**, Nr. 9 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108** I, 1234 (1937). — [2]) Journ. Americ. ceram. Soc. **19**, 257 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1203 (1937). — [3]) Keram. Rundschau **44**, 559 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 972 (1937).

Eine photochemische Reaktion benutzt M. Harada[1]) zur Bestimmung von Limonit und Hämatit in verwitterten Basalten. Aus Limonit- und anderen eisenoxydhaltigen Böden wird unter Lichteinfluß der Limonit durch eine 0,005 m-Lösung von Oxalsäure und eine ebenso starke von neutralem Kaliumoxalat in Lösung gebracht. Zur Belichtung dient das Licht einer 100 Watt-Lampe in 10 *m* Entfernung während 24 Stdn. oder 3stündiges Sonnenlicht. Zur Auflösung des Hämatits hingegen sind 5mal stärkere Lösungen obiger Art erforderlich bei einer künstlichen Beleuchtung während 28 Stdn. oder Sonnenbestrahlung von 8 Stdn. Carbonate müssen vorher durch Behandlung mit kalter 0,01 n-Salzsäure entfernt werden. W. M. Hartmann.

Über die Bestimmung Furfurol liefernder Substanzen in den Produkten der Zuckerfabriken berichten F. Baerts und R. Vandewijer[2]). Die Verfasser haben schon in einer früheren Arbeit gezeigt, daß man sich der Methode von B. Tollens oder einer ihrer Modifikationen bedienen muß, um die Pektinstoffe als Furfurol in Zuckerfabrikprodukten zu bestimmen. Zur Prüfung des Rübensaftes ist die Methode von P. M. Silin und Z. A. Silina besonders geeignet. Nach kurzer Schilderung der Stoffe, aus denen Furfurol in den Produkten der Zuckerfabriken entstehen kann, wird die Methode von P. M. Silin und Z. A. Silina wie folgt abgeändert. Die Apparatur ist die gleiche geblieben, und zwar besteht sie aus einem Destillierkolben aus Pyrexglas von 100 *ccm* mit seitlichem Stutzen und daran anschließendem Kühler. Für feste Substanzen verwendet man 40 *ccm* 12%ige Salzsäure (D 1,06), für Lösungen mischt man zu 5 *ccm* der Lösung 32,5 *ccm* 12%ige Salzsäure und 2,5 *ccm* konz. Salzsäure, um den Titer des Gemischs wiederherzustellen. Man destilliert langsam, so daß man in 3 Stdn. 30 *ccm* Destillat gewinnt. Dabei macht es wenig aus, wenn man am Schluß dieser Zeit 2 oder 3 *ccm* Destillat mehr erhält, aber es beeinflußt außerordentlich stark die Übereinstimmung der Resultate, ob die Destillation so gleichmäßig wie möglich war oder nicht. Man arbeitet deshalb mit einem Paraffinbad, dessen Temperatur man nach und nach auf die passende Temperatur von 110—125° C bringt. Im allgemeinen genügt eine Destillation, um das ganze Furfurol freizumachen; bei furfurolreichen Substanzen ist es zweckmäßig, dem Rückstand der ersten Destillation 30 *ccm* 12%ige Salzsäure zuzugeben und die Operation zu wiederholen. Das mit 2,5 n-Natronlauge möglichst genau neutralisierte Destillat wird in einen 200 *ccm*-Meßkolben gebracht, mit 80 *ccm* Eisessig und 10 *ccm* frisch destilliertem Anilin versetzt und mit Wasser aufgefüllt (natürlich muß die Essigsäure völlig furfurolfrei sein; man setzt daher auf 1 *l* Eisessig 10 *ccm* Anilin zu, läßt 24 Stdn. stehen und destilliert vor der Benutzung ab). Die durch Furfurol in der Lösung des essigsauren Anilins entstehende Rotfärbung ist eine Funktion seiner Konzentration; man wartet 10 min und betrachtet die Färbung gegen einen dunklen Hintergrund. Die Herstellung einer Skala von

[1]) Bull agric. chem. Soc. Japan **12**, 142 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1399 (1937). — [2]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles II, 922 (1935).

Vergleichsproben erfordert großen Zeitaufwand; auch bedient man sich mit Vorteil des Colorimeters von B. Lange mit einstellbaren photoelektrischen Zellen. Die Genauigkeit der Messungen ist groß; die Ergebnisse der Prüfung zweier Muster ergab noch nach einer Zwischenzeit von 7 Monaten genau sich deckende Kurven. Man hat mit Infusorienerde zu klären und hat ferner Faktoren einzusetzen für Furfurolspuren, die aus Saccharose sowie durch Umwandlung der Arabinose und verschiedener Pektinextraktivstoffe entstehen. K. Fresenius.

Über die Bestimmung der Calciumphosphate berichtet H. Trapp[1]). I. Kalkfällung aus P_2O_5-haltiger essigsaurer Lösung: Man digeriert die Einwage von Dicalciumphosphat auf dem Wasserbad mit 30 *ccm* 30%iger Essigsäure, versetzt darauf mit 1 *ccm* Salzsäure (D 1,19), wobei alles in Lösung geht, und verdünnt auf 400 *ccm*, erhitzt zum Sieden und fällt kochend mit 4 *g* Ammoniumoxalat, filtriert, verglüht den Niederschlag bis zur völligen Verbrennung der Kohle, führt den Rückstand mit Ammoniumcarbonat in Calciumcarbonat über und wägt das letztere. II. Kalkfällung aus P_2O_5-haltiger ammoniakalischer Lösung: Es wurden 0,1004—1,0078 *g* $CaHPO_4 . 2 H_2O$ eingewogen, welche man in Salzsäure löste; dann wurde auf etwa 250 *ccm* verdünnt und durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak gefällt, bis die Lösung phenolphthaleinrot erschien: darauf wurden noch 25 *ccm* 10%iges Ammoniak hinzugegeben, mit einem Uhrglas bedeckt, noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Der anfangs transparente schleimige Niederschlag wird bald dicht, setzt sich zu Boden und die überstehende Lösung wird klar. Der ohne Schwierigkeiten nun sehr gut filtrierbare Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen. Beim Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser gingen leicht geringe Anteile kolloidal durch. Die Abweichungen der verzeichneten Versuche betragen +0,03 bis — 0,28% vom theoretischen Wert. Kontrollversuche mit den gewonnenen Niederschlägen durch nochmaliges Auflösen in Salzsäure, Eindampfen mit 3 *ccm* konz. Schwefelsäure, Zusatz von 2 *g* Natriumsulfat und Fällen mit 50 *ccm* Alkohol und 30 *ccm* Wasser als Glauberit ergab in drei Fällen gleichfalls befriedigende Resultate. III. Die direkte acidimetrische Titration von $CaHPO_4.2H_2O$ läßt sich sehr gut durchführen, wenn man zunächst 0,1 n-Natronlauge im Überschuß zugibt und diese dann mit Säure zurücktitriert. Erschwerend wirkt aber dabei, daß das ausgefällte Tricalciumphosphat hartnäckig Natriumhydrat auf seiner Oberfläche okkludiert und dieses nur sehr langsam und in geringem Grade an die Lösung wieder abgibt, so daß eine geringere Acidität leicht vorgetäuscht wird. Die angeführten Versuche zeigen demgemäß Streuungen der Resultate von 1,6—7,8% der Einwage, bei größerer Sorgfalt immer noch 1,5—1,9%. Zum Schluß bringt der Verfasser noch eine Kritik der Methode der P_2O_5-Bestimmung als Phosphormolybdat und der Wägung des dunkelblauen Niederschlags. K. Fresenius.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **144**, 93 (1935).

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Mikronachweis und -bestimmung anorganischer Bestandteile im menschlichen und tierischen Organismus.

Die Mikrohalogenbestimmung in Körperflüssigkeiten und Geweben von W. Lipschitz[1]) eignet sich vor allem zur Gesamtchloridbestimmung. Die Methode ist dagegen zur Bestimmung bromhaltigen Materials nicht uneingeschränkt verwendbar. Bromid kann wohl quantitativ mit Chlorid zusammen bestimmt werden, aber die Fehlerbreite ist größer. Jodhaltiges Material läßt sich nicht analysieren. Das Verfahren stellt eine Verfeinerung der Mikrobestimmung von D. D. van Slyke[2]) dar und eignet sich für Reihenversuche. — Ausführung: Von dem biologischen Material werden je 75—200 *mg* in mit Ätznummern und Schliffstopfen versehenen, mittelstarken Reagensgläsern (rund 11 *cm* lang, 16—18 *mm* lichte Weite; mit Loch in Schliffsitz und Stopfen) genau gewogen und mit 1 *ccm* einer 0,02 n-Silbernitratlösung in reinster konz. Salpetersäure (D 1,4) versetzt. Die eingesetzten Stopfen werden so gedreht, daß die Löcher offen sind; dann werden die Röhrchen im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 4—5 Stdn. wird mit 2 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt und gekühlt; man versetzt mit einigen *cg* gepulverten Ferriammonalauns, schüttelt und titriert den Silberüberschuß mit 0,005 n-Ammoniumrhodanidlösung aus einer Mikrobürette gegen weiße Unterlage zurück. Der Umschlag von Gelb in Bräunlich erfolgt scharf durch 1 Tropfen Überschuß. Gleichzeitig wird ein Leerwert mit 1 *ccm* 0,02 n-Silbernitratlösung angesetzt. — Will man flüssiges Probematerial nicht einwägen, sondern einmessen, so bringt man zuerst etwa 0,1 *ccm* destilliertes Wasser auf den Grund des Reagensglases und bläst dann die Probe mittels einer Hagedornpipette auf die Glaswand aus; eine Mischung wird vermieden. Nun wird die Pipette mit dem Wasser sogleich ohne Materialverlust ab- und ausgespült, dann noch 2mal mit frischem Wasser. Vor dem Zusatz der Silbernitratlösung wird der Inhalt der Gläser im Wasserbad rasch auf etwa $^1/_4$ eingedampft (Tabellen im Original). — Entgegen St. Rusznyák[3]) findet der Verfasser, daß Chlorid in eiweißreichen Flüssigkeiten nicht allgemein an den Eiweißniederschlag adsorbiert bleibt. Die neue Methode ist der von I. Bang[4]) bei höherem Calciumchloridgehalt von Blut und Eiweißlösungen überlegen und dem Verfahren von van Slyke gleichwertig.

Extrahiert man mit Alkohol nach Bang, verjagt den abgegossenen

---

[1]) Arch. int. de Pharmacodynam. et de Thérap. **49**, 379 (1935). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **58**, 523 (1923). Fr. C. Mc Lean und D. D. van Slyke, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 1128 (1915); vergl. diese Ztschrft. **55**, 347 (1916); **57**, 207 (1918). D. D. van Slyke und J. J. Donleavy, Journ. of Biol. Chem. **37**, 551 (1919); vergl. diese Ztschrft. **69**, 254 (1926). — [3]) Biochem. Ztschrft. **114**, 23 (1920); vergl. diese Ztschrft. **101**, 76 (1935). — [4]) Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile, S. 6 (1916).

Alkohol (2×5 *ccm*) unter Vermeidung von Chlorverlusten im Wasserbad und schließt daran die Mikroveraschung und Silbertitration nach Lipschitz, so erhält man dieselben zu niedrigen Werte wie nach Bang. Dieses „kombinierte Verfahren" bewährt sich dann, wenn das durch Alkoholextraktion bedingte Chlordefizit[1]) in Flüssigkeiten zu messen war, die für eine Chlortitration nach Bang ungeeignet sind, wie z. B. Wittepepton.

J. Erdős[2]) benutzt eine Austreibungsmethode[3]) zur schnellen Wasserbestimmung in kleinen Substanzmengen, u. a. zur Ermittlung des Trockengewichtes von Faeces. — Apparatur (Zeichnung im Original): Ein etwa 40 *ccm* fassendes Kölbchen K sitzt mit Schliff Sch (Gummiklammern G) in der Tulpe eines Ableitungsrohres (Durchmesser 10 *mm*), das oberhalb der Tulpe schräg abwärts und dann, als allmählich sich verjüngendes Kondensationsrohr, senkrecht abwärts führt. Dieses ist von einem Wasserkühlmantel M umgeben und hat unten 5 *mm* Durchmesser. Das Ende reicht in ein Zentrifugenrohr Z mit lang ausgezogenem, 8 *mm* weitem Bodenteil und feiner Teilung von 0,02—2,5 *ccm*. — Ausführung: Etwa 1—2 *g* Substanz werden auf 0,01 *g* genau in K eingewogen. Dann füllt man etwa 20 *ccm* reines, trocknes Xylol unter Zusatz eines Bimssteinstückchens ein. K wird mit G befestigt, die Kühlung eingeschaltet und K durch ein kleines Ölbad erhitzt, wobei das Xylol lebhaft sieden soll. Nach etwa 15 min sind 1,5 *ccm* Wasser überdestilliert. Die Destillation wird unterbrochen, Z einige Minuten lang zentrifugiert oder einige Stunden stehen gelassen. Einzelheiten über Korrekturen siehe bei P. Schläpfer[4]). Es wird 1. eine Korrektur für Meniscus und Meßrohr von insgesamt 0,02 *ccm* addiert. 2. Tabelle 1 (im Original) ergibt empirisch ermittelte Addenden für den Wasserverlust (siehe auch Kurve und Tabelle 2, beide im Original). Im Vergleich mit der Trocknungsmethode sind die Wassergehaltswerte um 5% niedriger.

Nach einer Kritik der bisherigen Mikro-Goldbestimmungsverfahren in biologischem Material schlägt B. K. Merejkovsky[5]) eine colorimetrische Methode nach folgendem Prinzip vor: Nach Zerstörung der organischen Substanz mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure wird der Schwefelsäureüberschuß abgedampft. Das ausfallende Gold wird in Königswasser gelöst; mit der Lösung wird ein Farblack mit p-Dimethylamido-benzylidenrhodanin[6]) in alkalischer Lösung[7]) erzeugt. Der Lack wird kolloidal geschützt und die erhaltene Färbung mit der von Teströhrchen verglichen, die bekannte Goldmengen enthalten. — Bereitung des Reagenses: Man stellt am besten eine (unbegrenzt haltbare) Aufschwemmung von 0,1 *g* des krystal-

[1]) Also $CaCl_2$-Bindung an Eiweiß. — [2]) Mikrochemie **18**, 256 (1935). — [3]) Zahlreiches Schrifttum im Original. Insbesondere P. Schläpfer, Ztschrft. f. angew. Chem. **27**, 52 (1914); vergl. diese Ztschrft. **53**, 313 (1914). — [4]) a. a. O. — [5]) Bull. de la soc. de chim. biol. **15**, 1336 (1933). — [6]) Siehe F. Feigl, diese Ztschrft. **74**, 380 (1928). — [7]) Siehe dagegen H. Holzer, Mikrochemie **8**, 271 (1930); vergl. diese Ztschrft. **99**, 199 (1934). F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann, Mikrochemie **9**, 165 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 200 (1934). Sie arbeiten in saurer Lösung!

lisierten Produktes von F. Feigl[1]) in absolutem Alkohol her. Kurz vor jeder Bestimmung entnimmt man nach gutem Schütteln die nötige Menge der Suspension und setzt auf jeden *ccm* davon 0,05 *ccm* Kalilauge (36° Bé) zu[2]). — Ausführung: Die entnommenen Organe werden wie oben aufgeschlossen. Man nimmt das quantitativ als Metall gefällte Gold mit wenig Königswasser auf, bringt die Lösung, je nach dem erwarteten Goldgehalt, in einen Meßkolben von 100, 200 oder 500 *ccm* und füllt auf[3]). Die Menge der Goldfällung (siehe oben) und die Färbung der verdünnten Lösung ermöglichen eine grobe Schätzung. Man versetzt eine Reihe von Hämolyseröhrchen mit je 2, 1, 0,5, 0,3, 0,1 *ccm* der Gold-Probelösung und ergänzt mit destilliertem Wasser auf je 2 *ccm*. Nun fügt man je 2 Tropfen 0,5%iger Agar-Agarlösung, 1 Tropfen Kalilauge (36° Bé) und 4 Tropfen Reagens hinzu. Man mischt sorgfältig und versetzt mit 1 Tropfen konz. Salzsäure. Nach neuerlichem Schütteln bildet sich der Lack sofort. Die Färbung ist beständig und wird mit einer aus frisch verdünnter Goldstandardlösung (0,05 *mg* Au/*ccm*) wie oben bereiteten Reihe im Colorimeter verglichen. 0,005 *mg* Au in 2 *ccm* sind leicht nachzuweisen. Eisen, anorganische Salze oder freie verdünnte Säuren stören nicht. Nur einige Schwermetalle, die im Organismus nicht vorkommen, könnten die Reaktion stören[4]). — Die Methode wurde im Laufe von Untersuchungen über Goldtherapie angewendet.

Nach der Mikro- und Ultramikrobestimmungsmethode von J. Lavollay[5]) wird das Eisen in essigsaurem Medium bei einem p_H-Wert von etwa 5 als schwarzgrüne Verbindung des 8-Oxychinolins („Oxins") gefällt. Diese wird in Alkohol gelöst und photo-colorimetriert. So wird eine Bestimmung von Eisenmengen zwischen 5 und 1000 γ in biologischem Material ohne vorhergehende Trennung ermöglicht[6]). — Magnesium-Oxin löst sich nicht in Alkohol, während die Oxine von Aluminium, Mangan, Kupfer, Zink in den Mengen, wie sie in manchen biologischen Produkten vorkommen, bei dem p_H-Wert von 5 nicht oder unvollkommen gefällt werden und ihre Lösungen verhältnismäßig sehr schwach gefärbt sind. — Reagenzien: 1. Salpetersäure[7]). 2. Reine Salzsäure[7]). 3. Essigsäure[7]). 4. Methylrotlösung. 5. 2%ige Natriumoxalatlösung. 6. Verdünnte Natronlauge[7]). 7. 2,5%ige essigsaure Oxinlösung: Man gibt 2,5 *g* Oxin zu etwa 70 *ccm* destilliertem Wasser, setzt (3) bis zur vollständigen Lösung zu und ergänzt mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm*. 8. 0,25 n-Natronlauge. 9. 96%iger Alkohol, je Liter mit 8 *ccm* Ammoniak versetzt.

Ausführung: A. Chemischer Teil. a) Für 0,05 — 0,5 *mg* Fe. Die Probe wird zuerst in einem Porzellantiegel[8]) unter Zusatz einiger

[1]) Tü.-R., S. 145 (1935). — [2]) Eine andere Herstellungsvorschrift siehe im Original. — [3]) Die Au-Menge soll zwischen 0,02 und 0,2 *mg*/*ccm* zu liegen kommen und letzteren Wert nicht überschreiten. — [4]) Siehe Fußnote 7, S. 223. [5]) Bull. de la soc. de Chim. biol. **17**, 432 (1935). — [6]) Siehe zum Vergleich die Mg-Bestimmungsmethoden von M. Javillier und J. Lavollay, Bull. de la soc. de Chim. biol. **16**, 1190, 1531 (1934); vergl. diese Ztschrft. **104**, 440 (1936). M. Arnoux, Compt. rend. de la soc. de biologie **116**, 436 (1934). — [7]) Konzentration nicht angegeben. — [8]) Nicht Pt!

Tropfen (1) verascht. Die Asche wird in der Wärme mit (2) aufgenommen. Dann bringt man die Lösung mit destilliertem Wasser auf bekanntes Volumen. Ein aliquoter Teil wird in ein 25- oder 40 *ccm*-Zentrifugenglas eingemessen und mit 3 Tropfen (3), 3 Tropfen (4) und einem deutlichen Überschuß an (5) versetzt. Dann fügt man (6) bis zum beginnenden Farbumschlag zu. Nach Zusatz von 2 *ccm* (7) stellt man durch tropfenweise Zugabe von (8) einen p_H-Wert von 5 (Methylrotumschlag) her. Eisenoxin scheidet sich ab, das Rohr wird auf 10 min ins kochende Wasserbad gestellt; dann zentrifugiert man in der Wärme und dekantiert mit Hilfe eines fein ausgezogenen Hebers, der auf einem mit Papierfilter bedeckten Glasfilter befestigt ist. Dieses sitzt seinerseits auf einem Saugkölbchen. Die Fällung wird mit einigen *ccm* Wasser gewaschen. Waschen und Zentrifugieren wird wiederholt. Die Fällung wird mit heißem Alkohol (9) aufgenommen, der den ganzen Innenraum von Heber und Filter durchströmen soll. Die Eisenoxinlösung in (9) wird in einem Meßkölbchen mit (9) auf 50 (bezw. 100) *ccm* gebracht. Colorimetrie siehe unten.

b) Für 5—50 γ Fe. Die Lösung (etwa 2 *ccm*) wird in ein cylindrisch-konisches Zentrifugenröhrchen gebracht. Man setzt 1 Tropfen 25%ige Essigsäure, 1 Tropfen (4) und einige Tropfen (5) zu (im Überschuß über die zur Calciumfällung nötige Menge). Mit feiner Pipette fügt man (6) bis zum Anfang des Umschlages hinzu und korrigiert den p_H-Wert nach Zugabe von 0,2 *ccm* (7). Die Weiterbehandlung erfolgt wie oben. — Das Filter besteht aus einem Glasrohr, das in einiger Entfernung vom Ende eingeschnürt ist; auf der Verengung sitzt ein Filtrierpapierscheibchen. Ein Schlauch verbindet das Filter mit einem engen Heberchen. Die Vorrichtung sitzt auf einem Erlenmeyerkölbchen. Man löst die Fällung wie unter (a) in der Wärme in (9) und füllt die Lösung in einem enghalsigen Meßkölbchen auf 10 *ccm* auf.

B. Colorimetrie. 1. Meßapparat. Die Verfasser benutzen den Differentialkomparator R. P. der Etablissements Prolabo[1]). Er besteht hauptsächlich aus zwei Kaliumphotozellen, von denen jede hinter einer Glasküvette α) für den Standard, β) für die Probe angebracht ist. Beide Zellen werden durch eine optische Anordnung gleich stark beleuchtet. Die Photozellen sind gegeneinander geschaltet und speisen einen Verstärkerstromkreis mit einem Strom, der der Beleuchtungsdifferenz der beiden Zellen (nach Einschaltung der Lösungen) proportional ist. Die Ablesungen erfolgen auf einer Diaphragmaskala, indem man das Diaphragma an der Seite der weniger durchlässigen Lösung so weit öffnet, daß das Milliampèremeter Null zeigt. — 2. Eichung des Apparates: Man füllt die eine Küvette mit (9), die andere mit verschiedenen Eisenoxinlösungen, die mit bekannten Eisenmengen wie oben hergestellt sind, und vergleicht. Die erhaltene Eichkurve (Skalenablesungen/Eisengehalte) ist deutlich linear. — Man kann auch viel größere Eisenmengen bestimmen, entweder durch Verdünnung der alkoholischen Lösung und entsprechende Multiplikation der Ablesung oder durch Ersatz des reinen Lösungsmittels

[1]) Statt dessen ist jedes gute Photozellen-Colorimeter verwendbar.

in einer der Küvetten durch eine Eisenoxinlösung bekannten Gehaltes (nach neuerlicher Eichung des Apparates). — Der Fehler beträgt meist 2—7 γ für die Mikro-, 0,2—0,7 γ für die Ultramikromethode. Das Verfahren eignet sich sehr gut zur Eisenbestimmung in Nahrungsmitteln und ist auf Blut anwendbar.

Die Umkehrung der Methode (Bestimmung kleiner Oxinmengen mittels Eisens) ermöglicht eine sehr empfindliche und leicht ausführbare Bestimmung von Elementen, die durch Oxin gefällt werden. Es wurden so z. B. Mengen von 20—50 γ Magnesium nach folgendem Schema auf 1 γ genau bestimmt: Fällung und Reinigung des Magnesiumoxins, Lösung der Fällung in Essigsäure, Zusatz eines schwachen EisenIII-salz-Überschusses, Fällung des Eisenoxins, nachher Lösung der Fällung in Alkohol und Photocolorimetrie. Bis zur endgültigen Auflösung entfällt das Umgießen. (Tabellen im Original.)

Nachweis und Bestimmung organischer Bestandteile im menschlichen und tierischen Material.

Die Mikromethode zur Alkoholbestimmung in biologischem Material von R. N. Harger[1]) arbeitet mit Mengen von 0,02—0,5 *mg* Methyl- oder Äthylalkohol. Sie ist eine Bichromatmethode[2]), insbesondere eine Modifikation der Methoden von A. O. Gettler und A. Tiber[3]), von P. Fraenckel[4]) und von H. W. Nicolai[5]). — Apparatur: Als Titriergefäße dienen Proberöhren (etwa 150 *mm* lang, 17 *mm* lichte Weite). — Ferner wird ein gläserner Rührstab benötigt, dessen rechtwinklig abgeknicktes Ende zu einem Ring von 12 *mm* Durchmesser gebogen ist, und eine womöglich geeichte 5 *ccm*-Mikrobürette. Sie wird durch Saugen am Oberende gefüllt, an das eine Kugel mit gebogenem Rohr angeschmolzen ist. — Statt mit dem Rührstab kann während der Titration mittels eines Luftstroms gerührt werden, was im Original ausführlich beschrieben ist[6]). Die Rührvorrichtung besteht im wesentlichen aus einer Gummimanschette, die das ausgezogene Bürettenende umschließt und seitlich ein Loch mit eingesetztem Glasröhrchen (Pumpenschlauchansatz) trägt. Ein doppelt durchbohrter Gummistopfen, der in das Reagensrohr paßt, trägt in Bohrung 1 ein Durchlüftungsrohr mit Siebkugelende, in Bohrung 2 ein dünnwandiges Glasrohrstück (etwa 4,5 *mm* weit, 18 *mm* lang). — Während der Titration wird das Reagensrohr mit dem Gummistopfen verschlossen und so weit gehoben, daß der Saugansatz etwa 1 *cm* oberhalb der Bürettenspitze zu liegen kommt. Nun wird die Bürette gesenkt, bis das Reagensrohr auf dem Tisch aufsitzt. Der Luftstrom zur Saugpumpe wird mit einem Schraubenquetschhahn geregelt. Am Ende der Titration wird das Reagensrohr mit Vollgummi-

[1]) Journ. of laborat. a. clin. med. **20**, 746 (1935). — [2]) Siehe E. M. P. Widmark, Svensk Kemisk Tidskrift **43**, 245 (1931); Biochem. Ztschrft. **131**, 473 (1922); **218**, 465 (1930); vergl. diese Ztschrft. **91**, 127 (1933); **95**, 382 (1933). — [3]) Arch. of pathol. and laborat. Med. **3**, 75 (1927); vergl. diese Ztschrft. **86**, 65, 68 (1931). — [4]) Deutsch. Ztschrft. f. d. ges. gerichtl. Med. **11**, 129 (1928). — [5]) Deutsch. Ztschrft. f. d. ges. gerichtl. Med. **11**, 134 (1928). — [6]) Dort auch 2 Zeichnungen.

stopfen verschlossen und das nächste Titrierglaschen an die Apparatur angesetzt. — Reagenzien: 1. Chemisch reine konz. Schwefelsäure, die sehr wenig reduzierende Stoffe enthält[1]). 2. 62%ige Schwefelsäure: 1 Vol. (1) + 1 Vol. Wasser. 3. 0,1%ige Methylorangelösung: Man löst 1 *g* Methylorange in 1 *l* etwa 0,025 n-Natronlauge und filtriert (unbegrenzt haltbar). 4. 20%ige EisenII-sulfatlösung: Man löst 50 *g* $FeSO_4 . 7 H_2O$ in 150 *ccm* Wasser, setzt 30 *ccm* (1) zu und bringt auf 250 *ccm*. Die Lösung oxydiert sich bei einjähriger Aufbewahrung unter Verschluß nur wenig. 5. „Rote Reduktionsflüssigkeit": In einen Kolben bringt man 35 *ccm* (2), dann 15 *ccm* (3) und 1 *ccm* (4), unter Schütteln bei jedem Zusatz. Man mischt gut und läßt auf Zimmertemperatur erkalten. Bei nicht zu warmem Wetter ist die Lösung 3—4 Tage haltbar. 2,5 *ccm* dieser Lösung entsprechen je 1 *ccm* (6). 6. Standard-Bichromatlösung 0,0434 n: Man löst 2,129 *g* chemisch reines Kaliumbichromat in Wasser und füllt zum Liter auf. 1 *ccm* dieser Lösung entsprechen 0,5 *mg* C_2H_5OH oder 0,232 *mg* CH_3OH[2]). Die Lösung (6) kann gegen eine gewogene Menge von wasserfreiem Äthylalkohol oder nach den üblichen Methoden gestellt werden.

Isolierung des Alkohols aus dem biologischen Material: Das Gewebe wird fein gehackt, mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser gemischt und mit etwas Weinsäure angesäuert. Dann destilliert man so lange mit Wasserdampf, bis eine Destillatmenge gleich dem Gewicht des verwendeten Gewebes übergegangen ist. 1 *ccm* Destillat wird auf 50 *ccm* verdünnt; 5 *ccm* des Verdünnten (= 0,1 *g* Gewebe) werden zur Analyse verwendet. Sollte das Gewebe weniger als 0,05% Alkohol enthalten, so ist das Destillat nicht so stark zu verdünnen. Enthält das Gewebe über 0,5% Alkohol, so verwendet man weniger als 5 *ccm* Destillat und ergänzt dessen Volumen mit Wasser auf 5 *ccm*. — Von Blut bereitet man am besten ein Folin-Wu-Filtrat[3]). 5 *ccm* dieses Filtrats werden in einem 125 *ccm*-Pyrexdestillierkolben mit 20 *ccm* Wasser und einigen Glasperlen versetzt. Man schließt einen kleinen senkrechten Kühler an, dessen Unterende in eine auf 25 *ccm* markierte Folinvorlage tief hineinreicht. Der Kolben wird direkt über einem Mikrobrenner mit Glimmerkamin erhitzt. Sobald etwa 12 *ccm* übergegangen sind, spült man das Kühlerrohr mit ein bißchen Wasser in die Vorlage aus und bringt deren Inhalt auf 25 *ccm*. 5 *ccm* davon (= 0,1 *ccm* Blut) gelangen zur Analyse. Ist der Alkoholgehalt über 0,5% oder unter 0,05%, so wird das Verfahren wie unter „Gewebe" modifiziert. Kann das Destillat erst nach einigen Stunden analysiert werden, so läßt man es mit etwa 6 Tropfen (1) angesäuert stehen. — Harn wird 1:10 verdünnt. Von da an wird er wie das Blutfiltrat behandelt.

Analyse der Destillate. Man bringt in ein Reagensrohr 5 *ccm* einer wie oben gewonnenen Alkohollösung, die nicht mehr als 0,5 *mg* Äthylalkohol oder 0,23 *mg* Methylalkohol enthalten sollen. Nach Zusatz

[1]) Z. B. Baker und Adamson, ch. r., Nr. 1180. — [2]) 5 *mg* Aceton reduzieren, wenn vorhanden, nach dieser Methode 0,6 *ccm* (6). — [3]) O. Folin und H. Wu, Journ. of Biol. Chem. **38**, 81 (1919); vergl. diese Ztschrft. **66**, 196 (1925).

von 1 *ccm* (6)[1]) und 5 *ccm* (1) mischt man gut mit dem Rührstab und läßt 10 min stehen. Dann kühlt man in Wasser auf Zimmertemperatur ab und titriert den Überschuß von (6) mit (5) bis zur ersten bestehenbleibenden Rosafärbung zurück. Ein Blindversuch mit 5 *ccm* destilliertem Wasser wird ebenso ausgeführt. Da (1) gewöhnlich eine Spur reduzierender Stoffe enthält, gelangt man zur richtigen Verhältniszahl von (5) zu (6), wenn man nach der Titration zu einem der Röhrchen noch 1 *ccm* (6) zusetzt, den Inhalt gründlich mischt und wieder titriert[2]). — Berechnung: U = Titrationswert der Probe; W = Titrationswert des Blindwerts; B = Titrationswert für zusätzlich zugegebene Lösung (6); Q = Menge an biologischem Material, die dem analysierten aliquoten Teil des verdünnten Destillates entspricht. — Dann sind $\left(\frac{W - U}{B} \times 0{,}5\right) : Q = mg\ C_2H_5OH$ je *ccm* Körperflüssigkeit oder *g* Gewebe. Bei Q = 0,1 wird die Formel = $\frac{W - U}{B} \times 5$. — Für CH_3OH wird der Faktor 0,23 statt 0,5 verwendet. — Nach diesem Verfahren wurden auch wäßrige Methylalkohollösungen analysiert.

Die Mikromethode zur Bestimmung des Acetons in Blut von O. Cantoni[3]) beruht auf der Reaktion von V. Frommer[4]). 1. Entnahme der Blutprobe und Vorbehandlung. Mehrere auf 0,2 *ccm* markierte Pipetten (Meßteil etwa 10 *cm* lang) werden mit gesättigter Kaliumoxalatlösung benetzt, dann mit warmer Luft getrocknet. Das aus der Fingerbeere oder dem Ohrläppchen spontan ausfließende Blut wird abgenommen und langsam unter gelindem Schütteln in 10 *ccm* 0,0133 n-Schwefelsäure[5]) fließen gelassen, die sich in einem größeren Zentrifugenglas mit konischem, aber abgerundetem Boden befinden. Die Pipette wird durch Aufziehen ausgespült. Nach vorsichtigem Durchmischen fügt man nach etwa 10 min langem Stehen langsam, unter vorsichtigem Umrühren, 0,2 *ccm* genau neutraler, 10%iger Natriumwolframatlösung unter Zählung der Tropfen aus sehr fein ausgezogener Pipette hinzu. Man läßt weitere 10 min unter gelegentlichem Umrühren stehen und zentrifugiert 5 min stark. — 2. Zur Destillation dient ein aus einem 25 *ccm*-Kjeldahlkolben hergestellter Fraktionierkolben[6]) mit Einleitungsrohr (lichte Weite etwa 2 *mm*). Auf dem tulpenförmigen, eingeschliffenen Oberende des letzteren sitzt ein Gummistopfen mit winkligem Einleitungsröhrchen. Am Ende des Wassermantel-Kühlrohrs ist ein Vorstoß befestigt, dessen senkrechtes, stark verjüngtes Ende in wenig Wasser taucht; dieses befindet sich in einem senkrecht verschiebbaren 5 *ccm*-

---

[1]) Enthält die Probe weniger als 0,05 *mg* C_2H_5OH, so wird die Genauigkeit erhöht, wenn man nur 0,5 oder 0,2 *ccm* (6) verwendet und die $FeSO_4$-Menge in (5) auf 0,5 oder 0,2 *ccm* vermindert. — [2]) Normales Blut und Gewebe zeigen eine Reduktion, entsprechend 0,02—0,04 *ccm* (6) je 0,1 *g* Probe. — [3]) Biochem. Ztschrft. **274**, 45 (1934). — [4]) Klin. Wochenschrift **54**, 1008 (1905); vergl. diese Ztschrft. **45**, 401 (1906). — [5]) $= \frac{n}{75}$. — [6]) Zeichnung im Original der nachstehend referierten Arbeit.

Meßcylinder. — Man gießt das Blutfiltrat, ohne Zentrifugenglas und Fällung nachzuwaschen, durch die Tulpe in den Kolben, fügt noch 4—5 Tropfen 50%iger Schwefelsäure hinzu, verbindet mit der Vorlage und leitet durch das Winkelröhrchen einen Luftstrom (etwa 2 Blasen/sek) ein. Nun erhitzt man so stark, daß die Destillation 3—4 min dauert. In ihrem Verlaufe wird die Vorlage derart gesenkt, daß das Einleitungsrohr immer nur ein wenig eintaucht. Man unterbricht die Destillation, bevor die Marke des Cylinders erreicht ist, und ergänzt mit den wenigen Wassertropfen, mit denen man den Kühler ausspült, auf 5 *ccm*; das Destillat enthält das präformierte und das durch Zerlegung der Acetessigsäure entstandene Aceton. — 3. Farbreaktion. Vom gut durchgemischten Destillat werden 2 *ccm* (entsprechend 0,08 *ccm* Blut) in ein Wassermannglas gebracht. Man tropft 0,5 *ccm* gesättigte Natronlauge zu, mischt und fügt unter jedesmaligem raschen Schütteln 2 Tropfen Salicylaldehyd „synth. Kahlbaum" hinzu. Nun bringt man das Reagensglas auf etwa 5 min in ein kochendes Wasserbad, wo es nach 1—2 min einmal durchgeschüttelt wird. Nach dem Erhitzen läßt man 6—12 Stdn. stehen, wonach 4. colorimetriert wird. Analog dem Vorgehen von J. A. Behre[1]) werden drei Stammlösungen bereitet, von denen Nr. 1 (Gemisch von K_2CrO_4- und $K_2Cr_2O_7$-Lösung) der Farbe der Reagenzien in der Blindprobe entspricht, während Nr. 2 und Nr. 3 (Gemisch von $K_2Cr_2O_7$- und $CoCl_2$-Lösung) die Farben von Acetonkonzentrationen zwischen 0,5 und 20 γ in 2 *ccm* zeigen. (Einzelheiten, Eichkurven und -tabellen im Original.) Man mißt im Colorimeter oder besser gegen eine Reihe von Vergleichslösungen in zugeschmolzenen Reagensgläsern, die nach den entsprechenden Werten in γ Aceton beziffert sind. Mit zunehmendem Acetongehalt werden die Stufen höher gewählt. — Bei schwerer Acidosis überschreiten die Acetonwerte bei weitem die Standardreihe. Erkennt man dies an den ersten 2 *ccm* des Destillats, so verdünnt man die restlichen 3 *ccm* entsprechend und vergleicht wie angegeben. — Berechnung: (γ-Gegenwert des entsprechenden Farbreihengliedes) $\times$ 1,25 = Gesamtaceton in *mg*-%. Erfassungsgrenze 0,5 γ Aceton in 2 *ccm* Probe = weniger als 1 *mg*-% (Normalwert des gesunden Mannes).

In einer zweiten Mitteilung dehnte O. Cantoni[2]) diese Mikromethode auf die Bestimmung der einzelnen und der gesamten Acetonkörper im Blute aus. Entnahme und Vorbehandlung der Blutprobe erfolgt wie vorstehend. Das präformierte Aceton wird nach der geringfügig modifizierten Methode von O. Folin und W. Denis[3]) abgetrennt. Die β-Oxybuttersäure wird mit Chromsäure oxydiert. Man colorimetriert wie oben angegeben. Will man die Zwischenwerte bei ganz kleinen Acetonmengen genauer ermitteln, so bereitet man sich größere Mengen des Standards (siehe oben) und seiner Verdünnungen (entsprechend 1, 2, 3, 3,5, 5, 7, 10, 14, 20 γ Aceton).

Getrennte Bestimmung der drei Fraktionen. a) Präformiertes Aceton: Die enteiweißte Lösung wird in den Destillierkolben

[1]) Journ. of laborat. a. clin. med. **13**, 1155 (1928). — [2]) Biochem. Ztschrft. **277**, 448 (1935). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **18**, 263 (1914).

gegossen, dessen Ableitungsrohr ganz trocken und ohne Wasserkühlung sein muß. Man fügt 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,7) hinzu, senkt den Vorstoß bis an den Boden einer Vorlage mit 10 *ccm* frisch hergestellter Natriumbisulfitlösung und leitet durch den Kolben, der in ein auf 40—45° erwärmtes Wasserbad taucht, 1 Stde. lang einen ziemlich raschen Luftstrom. Die erhaltene Acetonbisulfitlösung wird später mit 5 *ccm* 0,2 n-Natronlauge schwach alkalisch gemacht, destilliert und das Destillat wie üblich weiter behandelt.

b) Acetessigsäure: Nach Austreibung des Acetons legt man einen 5 *ccm*-Meßcylinder mit Wasser vor und verfährt wie in Mitteilung I.

c) β-Oxybuttersäure: Nach Unterbrechung des Luftstroms und Entfernung der Flamme fügt man zum Flüssigkeitsrest im Kolben 5 *ccm* Wasser, wechselt die Vorlage und erhitzt wieder bis zum Siedebeginn. Man öffnet geschwind den oberen Gummistopfen und setzt 1 *ccm* $2^0/_{00}$iger Kaliumdichromatlösung zu; danach wird wie oben destilliert. Aus 1 Äquivalent β-Oxybuttersäure entstehen 0,8 Äquivalente Aceton.

Um den Gehalt aller drei Fraktionen in *mg*-% Aceton auszudrücken, multipliziert man den γ-Wert der Farbenskala für Aceton und Acetessigsäure mit 1,25, für β-Oxybuttersäure mit 1,56. Für praktische Zwecke genügt die Trennung der Acetonkörper in zwei Fraktionen: a) Präformiertes und aus Acetessigsäure entstandenes Aceton: Wie nach Mitteilung I, nur werden statt der 5 Tropfen 50%iger Schwefelsäure 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,4) verwendet. — b) β-Oxybuttersäure: Wie Mitteilung II, c.

Zur Berechnung in *mg*-% Aceton multipliziert man mit 1,25 bezw. mit 1,56. Will man die β-Oxybuttersäure als solche bezeichnen, so multipliziert man mit 2,80.

Gleichzeitige Bestimmung der gesamten Acetonkörper. Die mit 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,7) behandelte acetonkörperhaltige Lösung wird in der gewöhnlichen Destilliereinrichtung sehr vorsichtig zum Sieden gebracht. Hierauf wird 1 *ccm* Kaliumdichromatlösung genau und möglichst schnell zugegeben. Unter der Annahme (anderer Verfasser), daß $^3/_4$ der gesamten Acetonkörper auf β-Oxybuttersäure entfallen, berechnet man hier die *mg*-Prozente Aceton mit Hilfe des Faktors 1,48; will man die β-Oxybuttersäure als solche berechnen, so benutzt man den Faktor 2,41.

Die Mikrobestimmung der Acetessigsäure in Körperflüssigkeiten von R. Coquoin und R. Lupu[1]) besteht darin, daß sich Acetessigsäure und ihre Ester in Gegenwart dehydrierender Mittel mit Resorcin zum fluorescierenden β-Methylumbelliferon kondensieren[2]). In Gegenwart von Salzsäure ist die Reaktion spezifisch für β-Ketonsäuren und ihre Ester. Nur einige Heilmittel können stark stören und sind nicht

[1]) Compt. rend. de la soc. de biologie **109**, 801 (1932). — [2]) H. v. Pechmann und C. Duisberg, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 2119 (1883); vergl. diese Ztschrft. **75**, 81 (1928). V. Arreguine und E. D. García, An. Soc. quím. Argentina **7**, 424 (1919).

immer ganz auszuschalten. — Testlösungen: Verdünnungen einer 90%ig-alkoholischen Stammlösung von β-Methylumbelliferon[1]) mit einer Pufferlösung[2]) von dem ungefähren p_H-Wert 10. — Ausführung: Man bringt in ein Probierglas 1 *ccm* Probelösung (oder deren Trichloressigsäurefiltrat), 0,1 *g* reines Resorcin und 2 *ccm* konz. Salzsäure. Man läßt das verkorkte Röhrchen mindestens 12 Stdn. im Dunkeln stehen und spült dann seinen Inhalt mit etwas destilliertem Wasser in einen 100 *ccm*-Meßkolben. Nun neutralisiert man mit etwa n-Natronlauge bis zum Auftreten der Fluorescenz oder, wenn diese wenig sichtbar bleibt, bis zum Umschlag in schwach Rosa und füllt mit Pufferlösung zur Marke auf. Nun wird mit beliebiger Uviolstrahlenquelle bei guter Filtration des sichtbaren Lichtes direkt beobachtet. Ein Spektrophotometer ist meistens entbehrlich. Als Beobachtungsgefäße dienen am besten gut kalibrierte Capillaren von rund 0,8 *mm* Lumen und 6—10 *cm* Länge, deren jede an einem Ende an ein weiteres, als Behälter dienendes Rohrstück angeschmolzen ist, das zur leichteren Füllung eine Gummikappe trägt. — Für den Analysenbereich (1—1000 γ) ist das Fluorescenzmaximum nicht zu berücksichtigen. — Nach diesem Verfahren wurde die Acetessigsäure in normalem Menschenblut und -harn bestimmt.

In der mikrogravimetrischen Fett- und Cholesterinbestimmung im Blut von G. Gorbach und R. Kadner[3]) ist das Prinzip von I. Bang[4]) mit der Anwendung der Mikro-Extraktionsapparatur von G. Gorbach[5]) vereinigt. Bestimmung des Neutralfetts und Cholesterins (Petrolätherextrakt). Aluminiumschälchen mit flachem Boden (Durchmesser 10 *mm*, Höhe etwa 3 *mm*, Gewicht rund 150 *mg*), die man sich nach J. Donau[6]) herstellen kann[7]) und in größerer Anzahl vorrätig hält, werden mit entfetteten Filtrierpapierfasern gefüllt, bei 40° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und auf der Torsionswaage von Hartmann und Braun gewogen. Als deren Gehänge dient ein größeres, aus Stanniol gepreßtes und mit einem Bügel zum Einhängen in die Waage versehenes Schälchen. Die Aluminiumschälchen werden, auf einer mit Einteilungen und Nummern versehenen Unterlage stehend, in einem Vakuumexsiccator über Calciumchlorid aufbewahrt. Man läßt 100—200 *mg* Blut kurz nach der Entnahme aus einer Capillarpipette auf das aufgesetzte Schälchen unter Kontrolle des Gewichtes auftropfen, trocknet das Schälchen im Vakuum bei 40° 1—1½ Stdn. bis zur Gewichtskonstanz und stellt es in das Platin-Filterschälchen. Die 2stündige Ex-

[1]) Am besten 0,1725 *g* β-Methylumbelliferon (Darstellung nach Pechmann und Duisberg, a. a. O.) in 100 *ccm* Alkohol; 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 1 *mg* Acetessigsäure. — [2]) 7,32 *g* kryst. Borsäure; 100 *ccm* n-Natronlauge; zum Liter auffüllen. — [3]) Mikrochemie **18**, 266 (1935). — [4]) Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile, S. 48ff. (1916). — [5]) Mikrochemie **12**, 161 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 368 (1934). G. Gorbach und A. Sablatnög, Mikrochemie **14**, 256 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 233 (1935). W. Halden, Ztschrft. f. physiol. Chem. **225**, 264 (1934). F. Bilger, W. Halden und M. K. Zacherl, Mikrochemie **15**, 119 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 462 (1935). — [6]) Monatsh. f. Chem. **60**, 129 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 354 (1934). — [7]) Behelfe bei P. Haack, Wien IX.

traktion und nachfolgende $1^1/_2$stündige Trocknung wird genau wie bei G. Gorbach[1]) ausgeführt[2]). Der Extrakt wird auf der Mikrowaage, am besten auf der von Nernst-Donau, gewogen. Nach Aufsetzen eines Schälchens mit der neuen Probe kann sofort die nächste Bestimmung angeschlossen werden, die bei Serienarbeit nicht viel länger dauert als die Extraktion allein.

Das freie Cholesterin kann anschließend im erhaltenen Extrakt nach beliebiger Methode bestimmt werden. Die Verfasser verfeinerten die gravimetrische Digitonin-Mikromethode[3]) durch Filtration nach F. Emich. Sorgfältig gereinigte Mikrobecher und Porzellanfilterstäbchen werden im Vakuum bei 40^0 getrocknet und auf der Mikrowaage gewogen. Das Filterstäbchen wird im Exsiccator aufbewahrt. Nun spült man den erhaltenen Petrolätherextrakt mit wenig Petroläther aus dem Kölbchen in den Mikrobecher, dampft das Lösungsmittel durch Eintauchen in heißes Wasser bis auf etwa 9 *ccm* ab und fügt 0,15 *ccm* 0,5%ige Digitoninlösung in 80%igem Alkohol hinzu. Man taucht den Mikrobecher kurz in siedendes Wasser und läßt ihn dann bei Zimmertemperatur 4—6 Stdn. dicht bedeckt stehen. Es empfiehlt sich, nach der Fällung einige Tropfen Alkohol zuzusetzen. Nun wird durch das Filterstäbchen abgesaugt, der Niederschlag mehrmals durch Zutropfen von wenig Aceton aus einer Spritzflasche und von Petroläther unter wiederholtem Absaugen gewaschen und samt dem Filterstäbchen bei 40^0 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es ist einfacher, das Kölbchen schon bei der Extraktion durch den Mikrobecher zu ersetzen. Das Cholesterin wird mit einem Fehler von $\pm 1\%$ wiedergefunden; Cholesterin = Cholesterindigitonid $\times$ 0,25. Extrakt — Cholesterin = Neutralfett.

Die Methode gibt gleich gute Mittelwerte, aber weniger schwankende Einzelwerte als das alte Bangverfahren. (Tabellen im Original.)

Der Mikronachweis flüchtiger Amine, besonders des Monomethylamins, neben Ammoniak von A. v. Wacek und H. Löffler[4]) beruht auf dem von G. Klein und M. Steiner[5]) sowie von M. Steiner und H. Löffler[6]) angegebenen Mikronachweis von Aminen, der eine Erfassungsgrenze von 1—5 γ Amin besitzt und zu quantitativen Schätzungen verwendbar ist.

Bei Pilzen und besonders bei tierischen Stoffwechselprodukten ist nach v. Wacek und Löffler 1. eine Trennung von dem in überwiegendem Maße vorhandenen Ammoniak auszuführen: Auf den Boden einer Mikrogaskammer nach H. Molisch[7]) kommt 1 Tropfen (0,01 bis

[1]) a. a. O. — [2]) Statt des trockenen Äthers nimmt man besser getrockneten, mehrfach destillierten Petroläther (K. P. 45—55°, Merck). — [3]) Literatur von A. v. Szent-Györgyi, Biochem. Ztschrft. **136**, 107 (1923); vergl. diese Ztschrft. **70**, 476 (1927) bis L. Jendrassik und A. Bokrétás, Biochem. Ztschrft. **274**, 367 (1934); siehe im Original. — [4]) Monatsh. f. Chem. **64**, 161 (1934). — [5]) Jahrb. f. wissensch. Bot. **68**, 602 (1928). — [6]) Jahrb. f. wissensch. Bot. **71**, 463 (1929). — [7]) Glasnäpfchen von 15 *mm* Durchmesser und 15 *mm* Höhe mit plangeschliffenem Rand, das gegebenenfalls mit einer Spur Vaselin auf den Objektträger aufgeklebt wird.

0,03 *ccm*) der meist neutralen oder ganz schwach sauren Probelösung. Man fügt QuecksilberII-oxyd zu, bis alle Flüssigkeit aufgesaugt ist, und überschichtet mit trockenem QuecksilberII-oxyd. Hierauf macht man alkalisch (siehe weiter unten). Als Reagens im Hängetropfen dient 2,4-Dinitro-1-naphthol. Bei jeder Untersuchung wird zur annähernden Schätzung der Ammoniakmenge auch ein Präparat ohne QuecksilberII-oxyd hergestellt. Bei geringen Ammoniakmengen (Blut, Sputum) kann die QuecksilberII-oxyd-Behandlung entfallen.

2. Fraktionierung in der Gaskammer: Bei Anwesenheit von HgO wird aus Amingemischen, die mit Mischung A[1]) versetzt sind, nur Trimethylamin quantitativ frei gemacht. Die anderen Amine können nur in Spuren im Hängetropfen nachgewiesen werden. Über Nacht[2]) ist der Tropfen mit dem überschüssigen Reagens und dem Reaktionsprodukt eingetrocknet. Das Deckglas wird entfernt und auf die 1. Fraktion untersucht. Fügt man zum Rückstand in der Gaskammer einige Tropfen einer stärkeren Base (meist 2,5%ige Natronlauge) hinzu und legt ein zweites Deckglas auf, so erscheinen auch die Reaktionsprodukte der anderen Amine im Hängetropfen. Sollte auch jetzt noch Trimethylamin auftreten, so deutet dies darauf hin, daß das Rohmaterial einen Stoff enthält, der bei dieser Behandlung sekundär Trimethylamin abspaltet. Um nachzuprüfen, ob vielleicht noch geringe Mengen von Aminen zurückgehalten werden, setzt man noch einige Tropfen 8%iger Natronlauge zu, legt ein 3. Deckglas auf und verfährt wie bei den ersten Fraktionen. Bei größeren Ammoniakmengen kann jetzt schon etwas NH_3 frei werden. Bei anderen Konzentrationen und Amingemischen muß man unter Umständen die Laugenkonzentration ändern. — Tabellen über den Nachweis einiger ungesättigter flüchtiger Amine finden sich im Original.

Nachweis eines injizierten toxischen Amins (Diallylamin) im Kaninchenblut. Von Zeit zu Zeit werden je 2 Tropfen Blut entnommen und mittels 2,4-Dinitro-1-naphthols, ohne HgO-Trennung, untersucht. Das Amin ist immer nachweisbar, besonders $^1/_2$ Stde. und unmittelbar vor Verenden des Tieres. Nach diesem Verfahren ließ sich Dimethylamin nach QuecksilberII-oxyd-Trennung auch im menschlichen Normalharn nachweisen. Im Harn von Patienten mit starken Verbrennungen war die Trimethylamin-Menge ungeheuer gesteigert. Geringere Erhöhungen traten bei manchen Krankheiten auf. Trimethylamin ist auch im Eiter nachweisbar. (Zwei mikrophotographische Tafeln im Original.)

A. v. Wacek und H. Löffler[3]) suchen in einer zweiten Arbeit einige Schwierigkeiten zu beheben, die besonders bei der Untersuchung des Menschenharns[4]) auftreten. Es wurde 1. das Gemisch der Chlorhydrate von Ammoniak und Monomethylamin längere Zeit mit 96%igem Alkohol extrahiert. Der Extrakt, in dem das Methylamin angereichert ist, wird in der Gaskammer untersucht. — Ferner wurden

[1]) Gleiche Teile 5%iger NaCl- und 5%iger Na_2CO_3-Lösung. — [2]) Bezw. nach 8—12 Stdn. — [3]) Mikrochemie **18**, 277 (1935). Siehe vorstehende Arbeit. — [4]) H. Löffler, Ztschrft. f. physiol. Chem. **232**, 259 (1935).

2. andere Nitronaphthole als Aminreagenzien erprobt, bei denen sich besonders die Reaktionsprodukte mit Ammoniak und Monomethylamin typisch voneinander unterscheiden, was durch 2,4-Dinitro-1-naphthol nicht möglich ist: 4,8-Dinitro-1-naphthol liefert mit primären Aminen, vor allem mit Monomethylamin, besonders schöne und beständige Krystallprodukte. Die Reaktionsprodukte der sekundären und tertiären Amine sind weniger kennzeichnend, auch unbeständiger. Letzteres gilt auch vom Ammoniumsalz. Unter Umständen kann man die größere Stabilität der primären Aminsalze gerade beim Nachweis primärer Amine heranziehen, z. B. von Monomethylamin. Die Empfindlichkeit ist ziemlich verschieden, günstigstenfalls kommt sie der des 2,4-Dinitro-1-naphthols nahe. — 2,4,5-Trinitro-1-naphthol (= Naphthopikrinsäure) gibt haltbare Krystallprodukte, die sich sogar zum Teil umlagern lassen. Trotz minder kennzeichnender Krystallformen als beim 2,4-Dinitro-1-naphthol eignet sich Naphthopikrinsäure recht gut zu Vergleichszwecken. — 3. Da mit der Isonitrilreaktion noch 0,5 γ Amin/*ccm* erfaßbar sind, mit vorerwähnter Gaskammermethode in ungünstigen Fällen nur etwa 10 γ, kann die Isonitrilreaktion als Bestätigungsnachweis dienen. Sie wird mit den fraglichen Deckglasprodukten und mit den ohne QuecksilberII-oxyd angestellten Proben ausgeführt. — Vorprüfung: Die Aminchlorhydrate sind optisch anisotrop, das tesserale Ammoniumchlorid dagegen ist isotrop. (Nicht sehr empfindlich.) — Durch Verwendung mehrerer Nitronaphthole läßt sich die Differenzierung stark erleichtern. (Tabellen und mikrophotographische Tafeln im Original.)

Phosphorwolframsäure liefert nur unter den von G. Denigès[1]) angegebenen Bedingungen eine fast sofort krystallisierende Verbindung mit Glykokoll, die sich zu dessen Nachweis eignet. — Reagens: 30%ige Phosphorwolframsäurelösung. — Ausführung: 1. Festes Glykokoll: Auf die Mitte eines Objektträgers bringt man einige Zehntel-*mg* der Probe (Kryställchen, krystallines Pulver oder Abdampfrückstand) und — möglichst nahe an deren Rand — 1 Tropfen Reagens mit Hilfe eines fein zugespitzten Glasstäbchens. Der Tropfen soll die Probe nur allmählich erreichen. Sollte er zu klein sein, dann setzt man ein weiteres feines Tröpfchen zu oder zieht das Reagens äußerst vorsichtig[2]) mit sehr feinem Platindraht oder Glasstabende zur Probe hinüber. Man beobachtet ohne Deckglas bei 130—150facher linearer Vergrößerung nur die durchfeuchteten Stellen: Man findet so eine Reihe gestutzter, wachsender Rauten sowie anfangs noch kleinere Krystalle (flache Hexaeder oder flache Pyramiden mit rhombischer Grundfläche). Nach 3—4 min sind die Veränderungen sehr deutlich. — Bei 400—500facher linearer Vergrößerung erscheinen die Rauten aus langgestreckten Krystallgruppen zusammengesetzt; die Hexa- und Rhomboederformen werden viel deutlicher (Skizzen im Original). Bei mehr Ausgangsmaterial können die Krystalle durch unveränderte Glykokollkrystalle maskiert sein. Erfassungsgrenze

[1]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **73**, 168 (1935). — [2]) Sonst uncharakteristische Fällung.

unter 0,1 *mg* Glykokoll, vor allem bei Verkleinerung des Reagenströpfchens. — 2. Glykokoll in Lösung: 1 Tropfen einer höchstens 1—2%igen Probelösung wird auf die Mitte eines Objektträgers gebracht. Man dunstet ihn mit verkleinertem Spiritusflämmchen langsam bis zur Hälfte ab; dann läßt man ihn spontan zu einem scheibenförmigen Rückstand von höchstens 5—6 *mm* Durchmesser eintrocknen. In der Mitte des ohne Reagenszusatz untersuchten Rückstandes erscheinen bei 130—150facher linearer Vergrößerung krystalline Streifen, bestehend aus langen, geradlinigen, parallel liegenden Bändern, die an den Rändern eingekerbt sind. Die Streifen kreuzen einander stellenweise. Dieser schon an sich charakteristische Nachweis wird durch Aufbringen eines Reagenströpfchens in die Mitte oder dicht an den Rand des Rückstandes vervollständigt. Im Diffusionsgebiet erscheinen sehr kleine, rasch wachsende Krystalle wie unter (1). Durch Verkleinerung des Reagenströpfchens (je nach Größe des Rückstandes) lassen sich weniger als 0,05 *mg* Glykokoll in der Probe nachweisen. — Es empfiehlt sich, aus reinstem Glykokoll Testpräparate wie oben und mit Substanzmengen von der Größenordnung der fraglichen Probe herzustellen.

F. Rappaport und G. Geiger[1]) arbeiteten auf Grund der Hypobromitmethode von F. Rappaport[2]) Mikromethoden aus, mittels derer das Eiweiß sowie die einzelnen Eiweißfraktionen des Blutes in 0,1—0,2 *ccm* Serum, Nativplasma oder Citratplasma (1 Teil 3,6%iger Citratlösung:10 Teilen Blut) ohne Destillation bestimmt werden können.

I. Bestimmung des Gesamt-, Rest- und Gesamteiweißstickstoffs. 0,02 *ccm* Serum oder Plasma werden mit einer langgezogenen Capillarpipette, deren Spitze sorgfältig abgewischt wird, in ein Mikro-Kjeldahlkölbchen eingemessen. Die Pipette wird vom Mundstück her mit etwas destilliertem Wasser nachgewaschen. Die Veraschung mit Phosphormolybdän-Schwefelsäure[3]) und Weiterverarbeitung zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs sowie aller späterhin angegebenen Eiweißfraktionen erfolgt wie bei der Reststickstoff-Bestimmung von F. Rappaport[2]). — 1 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung entspricht 0,0467 *mg* N[2]). [Verbrauchte *ccm* 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung[4])] × 233,5 = Gesamt-N-Gehalt von 100 *ccm* Serum oder Plasma. — Der Reststickstoff von 0,02 *ccm* der Probe wird wie in den früheren Arbeiten von F. Rappaport[2]) bestimmt. — Gesamt-N minus Rest-N = Eiweiß-N. — Eiweißgehalt des Probematerials = (Eiweiß-N) × 6,25.

II. Bestimmung des Fibrinogens. Der Stickstoff wird in der Fibrinflocke bestimmt[5]). — Ausführung: 0,1 oder 0,2 *ccm* Citratplasma (siehe oben) mißt man mit einer Capillarpipette wie angegeben in ein Probierglas ein, das 5 *ccm* physiologische Kochsalzlösung enthält. Nach

---

[1]) Klin. Wochenschrift **13**, 563 (1934). — [2]) Klin. Wochenschrift **12**, 1184 (1933); Mikrochemie **14**, 49 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 313 (1935). — [3]) Anfangs mit kleiner Flamme. — [4]) Leerwert minus Vollwert. — [5]) H. Theorell und G. Widström, Ztschrft. f. ges. exp. Med. **75**, 692 (1930). G. E. Cullen und D. D. van Slyke, Journ. of Biol. Chem. **41**, 587 (1920).

Zusatz von 1 *ccm* 1%iger Calciumchloridlösung wird das Röhrchen auf $^1/_2$ Stde. in einen Thermostaten von 37° gestellt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird durch etwas Glaswolle[1]) filtriert. Die Glaswolle mit Koagulum wird durch 8—10maliges Waschen mit je 2—3 *ccm* physiologischer Kochsalzlösung unter Auspressen mit einem Glasspatelchen gereinigt[2]). Die Flocke samt Glaswolle wird vorsichtig mit sauberer Pinzette in ein Mikro-Kjeldahlkölbchen gebracht und wie oben weiterverarbeitet. Die Veraschung dauert nur wenige Minuten. Neben einigen Vollwerten wird eine ebenso verarbeitete Blindbestimmung ausgeführt. —

(Leerwert minus Vollwert) × 46,7 = *mg*-% N
bei Verwendung von 0,1 *ccm* Plasma;
(Leerwert minus Vollwert) × 23,35 = *mg*-% N
bei Verwendung von 0,2 *ccm* Plasma.

Zu den erhaltenen Werten sind, dem Citratzusatz entsprechend, 10% zu addieren. (Fibrinogen-N) × 6,25 = *mg*-% Fibrinogen-Eiweiß. Die Werte stimmen mit den nach W. Starlinger[3]) erhaltenen gut überein.

III. Bestimmung von Albumin und Globulinen[4]). Zur Herstellung der erforderlichen Natriumsulfat-Lösungen wird Natriumsulfat im Trockenschrank bei 110° getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt. Die mit destilliertem Wasser hergestellten Lösungen werden im Brutschrank aufbewahrt, aus diesem vor Gebrauch herausgenommen und unter Schütteln vorsichtig auf Zimmertemperatur abgekühlt. — Ausführung: 0,2 *ccm* Serum oder Citratplasma werden in 6 *ccm* 22,2%ige Natriumsulfat-Lösung[5]) gebracht. Die Pipette wird durch 3maliges vorsichtiges Aufziehen und Ausblasen nachgewaschen. Zur vollständigen Aussalzung der Globuline werden die Röhrchen auf 3 Stdn. in den Thermostaten (37°) gestellt und dort durch ein doppeltes Schleicher & Schüll-Filter Nr. 602 filtriert. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird 1 *ccm* Filtrat in ein Mikroveraschungskölbchen gebracht und wie oben weiterverarbeitet. (Gleichzeitig Blindwerte.) — (Leerwert minus Vollwert) × 144,77 = *mg*-% N im Filtrat. N des Filtrates minus Rest-N = Albumin-N. Gesamt-N minus Filtrat-N = Gesamtglobulin-N. — Diese Werte und die der unten erwähnten Fraktionen stimmen mit den nach P. E. Howe[4]) durch Destillation gefundenen gut überein.

Bestimmung der einzelnen Globulinfraktionen nach diesem Verfahren. Euglobulin. 0,2 *ccm* Serum (Plasma) werden in 6 *ccm* 14%ige Natriumsulfat-Lösung gebracht (Endkonzentration 13,5% Na_2SO_4), auf 3 Stdn. in den Brutschrank gestellt und wie die

[1]) Vor Gebrauch mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit Wasser und heißer physiologischer Kochsalzlösung gewaschen. — [2]) Will man den Stickstoff des fibrinogenfreien Plasmas bestimmen, so fängt man das Filtrat in einem 25 *ccm*-Meßkölbchen auf und bestimmt in 4 *ccm* des Filtrates den Stickstoff. — [3]) Biochem. Ztschrft. **140**, 203 (1923). — [4]) Siehe P. E. Howe, Journ. of Biol. Chem. **49**, 109 (1921); vergl. diese Ztschrft. **63**, 76 (1923). — [5]) Das ergibt eine 21,5%ige Na_2SO_4-Lösung.

Gesamtglobuline weiterverarbeitet. — (Leerwert minus Vollwert) $\times$ 144,77 = Filtrat-N in *mg*-%. Gesamt-N minus N des 13,5%igen Filtrats = Euglobulin-N. — Pseudoglobuline. Euglobulin und Pseudoglobulin I in 0,2 *ccm* Serum (Plasma) werden in 18%iger Natriumsulfat-Lösung (Endkonzentration 17,4% Na_2SO_4) ausgesalzen. Das weitere Vorgehen erfolgt wie bei dem Gesamtglobulin. — (Leerwert minus Vollwert) $\times$ 144,77 = N des Filtrates in *mg*-%. Pseudoglobulin I-Stickstoff: N des 13,5%igen Filtrats minus N des 17,4%igen Filtrats. — Pseudoglobulin II-Stickstoff: N des 17,4%igen Filtrats minus N des 21,5%igen Filtrats. (Gesamtglobulinfiltrat.)

Bei gut kontrollierten Reagenzien ist der Leerwert der Phosphormolybdän-Schwefelsäure jedem Einzelfraktions-Leerwert gleich, so daß in diesem Fall bloß der erstere bestimmt zu werden braucht.

L. Servantie und G. Demenier[1]) bestimmen die Eiweißkörper des Blutserums, nachdem sie mit Aceton gefällt und getrennt worden sind[2]), durch Kjeldahl- und darauffolgendes Neßlerverfahren. — So wurden in 0,5 *ccm* Menschen- und Tierserum Albumin und Globulin gesondert bestimmt. Der Unterschied zwischen Gesamteiweiß und der Summe (Albumin + Globulin) war nie größer als 2%.

I. Fällung. Reagenzien: 1. Aceton, rein, völlig trocken. 2. Gekochtes redestilliertes Wasser, kohlendioxydfrei. 3. 0,9%ige Kochsalzlösung. — Ausführung: 1. 0,5 *ccm* nicht hämolytisches Blutserum werden in ein konisches 10 *ccm*-Zentrifugenglas mittels einer Pipette mit zwei Marken sehr langsam eingemessen. Man setzt 0,5 *ccm* mit Eiswasser gekühltes (2) zu und mischt. Dann mißt man 5 *ccm* eisgekühltes Aceton (1) unter Rühren mit Glasstäbchen langsam hinzu und zentrifugiert $^1/_2$ min bei 2500 Umdrehungen/min. Die überstehende Flüssigkeit wird verworfen. 2. Die Fällung wird in 1 *ccm* gekühltem Wasser (2) gelöst. Dann setzt man 1 Tropfen (3) und weitere 5 *ccm* gekühltes Aceton (1) zu. Nach Mischen zentrifugiert man wie oben, dekantiert das Überstehende und läßt freiwillig abtropfen. Bei lipoidreichem Serum kann man eine dritte Acetonbehandlung anschließen. — Nach Abtupfen der Rohrinnenwand mit Filtrierpapier wird die endgültige Fällung in 5 *ccm* eisgekühltem Wasser (2) gelöst und diese Lösung unter mehrmaligem Nachspülen mit einigen *ccm* destilliertem Wasser in einen 25 *ccm*-Meßkolben gegossen; man füllt zur Marke auf: Die Lösung enthält das Gesamteiweiß von 0,5 *ccm* Serum.

Eine zweite Serumprobe von 0,5 *ccm* wird unter gleichen Bedingungen behandelt. Nach der letzten Acetonbehandlung löst man die Fällung wie oben in 5 *ccm* gekühltem Wasser (2) und läßt nach Zusatz einer Spur Octylalkohol 6 min lang einen langsamen Kohlendioxyd-Strom hindurchstreichen. Die ausgefallenen Globuline werden mit 2500 Umdrehungen

[1]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **72**, 96 (1934). Siehe auch G. Demenier, Dissertation, Bordeaux (1934). — [2]) P. Merklen, E. Le Breton und A. Adnot, Compt. rend. de la soc. de biologie **107**, 758 (1931). A. Adnot, Dissertation, Straßburg 1931.

je min abgeschleudert; das Überstehende wird in einem 25 *ccm*-Meßkolben aufgefangen. Man wäscht die Fällung mit einigen *ccm* kohlendioxyd-gesättigten Wassers, die dem Kolbeninhalt hinzugefügt werden[1]); dann füllt man zur Marke auf: Albumin von 0,5 *ccm* Serum. — Die Fällung wird in 5 *ccm* 50%iger Schwefelsäure gelöst und die Lösung unter Nachspülen mit destilliertem Wasser in einen 25 *ccm*-Meßkolben gebracht; man bringt auf Volumen: Globuline von 0,5 *ccm* Serum.

II. Stickstoff-Bestimmung. Reagenzien: 1. Gereinigtes, gepulvertes Kaliumoxalat. 2. Reine, stickstoffreie Schwefelsäure. 3. Neßlerreagens nach F. C. Koch und T. L. Mc Meekin[2]) mit der Abänderung, daß die wäßrige K_2HgJ_4-Lösung getrennt aufbewahrt wird und daraus nur kleine Mengen des Neßlerreagenses durch Verdünnen mit reiner Natronlauge (D 1,33) in dem von Koch und Mc Meekin angegebenen Verhältnis bereitet werden. 4. Die bei gutem Verschluß vollkommen haltbare Ur-Standardlösung enthält 0,02 *g* N/*l*. Man geht von einer unter Toluol aufbewahrten 0,471%igen Lösung von reinem, trockenen Ammonsulfat aus (1 *ccm* = 0,001 *g* N). In einen 50 *ccm*-Meßkolben mißt man 1 *ccm* dieser Lösung ein, setzt 2 *ccm* (2) zu, die vorher im Kjeldahlkolben mit 0,6 *g* neutralem Aceton (1) 20 min gekocht worden waren, und bringt mit destilliertem Wasser auf 50 *ccm*. — Ausführung: A. Kjeldahlisierung. Fall 1. Normales Menschenserum. In drei 150 *ccm*-Kjeldahlkolben gibt man die in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Flüssigkeitsmengen:

	Probelösung *ccm*	H_2SO_4 (2) *ccm*	K-Oxalat (1) *g*
Für Ges.-Eiweiß	2	1	0,3
Für Albumin	3	1	0,3
Für Globulin	5	0,5	0,3

Man erhitzt 5 min über die Entfärbung hinaus. Nach Abkühlen setzt man je einige *ccm* destilliertes Wasser zu, bringt jede Flüssigkeit in einen 25 *ccm*-Meßkolben und füllt unter mehrmaligem Ausspülen zur Marke auf. — Fall 2. Globulinreiches Menschenserum[3]): Zur Globulinbestimmung werden 3 oder 4 *ccm* Globulinlösung und insgesamt 1 *ccm* Schwefelsäure benutzt. — Fall 3. Sehr albuminarme Tiersera (Fische): 5 *ccm* Albuminlösung. — B. Neßlerisierung. Zu je 2 *ccm* der zu bestimmenden Lösung gibt man 4 *ccm* [(3) + Lauge][4]) und vergleicht im Colorimeter mit folgendem Standard: 4 *ccm* [(3) + Lauge] + 2 *ccm* (4). — Ist H die Schichtdicke des Standards, H′ die der Probe-

[1]) Für klinischen Gebrauch genügt es, sorgfältig abtropfen zu lassen und mit destilliertem Wasser zur Marke aufzufüllen. — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2066 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 470 (1925). — [3]) Die Gesamteiweißfällung löst sich anfangs schwer. — [4]) Unmittelbar vor Gebrauch werden 2 Raumteile Natronlauge (D 1,33) zu 1 Raumteil (3) zugesetzt.

lösung, so ist $\frac{0{,}02 \times H}{H'} = X =$ Gehalt der Probelösung. Fall 1: a) ‰ Gesamteiweiß-N[1]) $= \frac{X \times 25}{H'}$; b) ‰ Albumin-N $= \frac{X \times 25}{0{,}06}$; c) ‰ Globulin-N $= X \times 250$. — Fall 2: Berechnung je nach der Probemenge. Unter den Versuchsbedingungen entspricht 1 *ccm* der zu zerstörenden Eiweißlösung 0,02 *ccm* ursprünglichen Serums. — Fall 3: Wie oben. Manchmal kann man einen schwächeren Standard nehmen[2]) und die Rechnung entsprechend abändern.

Auf Grund von Mikro-Kjeldahlbestimmungen[3]) von Albumin- und Globulinfraktionen, die nach obigen Vorschriften enteiweißt werden, wurden folgende Umrechnungsfaktoren bestimmt: N auf Albumin = 6,25; N auf Globulin = 6,45.

Mit Hilfe der Mikrobestimmung von Disulfid- und Sulfhydrylverbindungen von H. Toyoda[4]) können Cystin, Cystein, Glutathion und Thiokresol in Blut, Gewebe, Harn u. a. biologischen Substanzen bestimmt werden, Trypsin, Tryptophan, Harnsäure, Kreatin und Aceton stören nicht.

Pflanzenphysiologie. C. van Zijp[5]) verwendete Ammoniummolybdat u. a. als Reagens auf solche Metallsalze, die in Pflanzenmaterial vorkommen.

W. F. Bruce[6]) analysierte[7]) Proben des von rauhen und glatten Stämmen von Bac. aertrycke (in synthetischem Natriumcitrat-Medium gewachsen) entwickelten Gases nach vorhergehender Absorption durch Kalilauge. Die Kohlenstoff-Blindwerte sind äußerst gering. (Tabelle im Original.)

L. D. Doneen[8]) führt die Mikro-Stickstoffbestimmung in Pflanzenmaterial wie folgt aus: Vom Trockenmaterial wird eine Menge, die etwa 1 *mg* Stickstoff enthält, in einem großen Probierglas mit 1 *ccm* konz. stickstoffreier Schwefelsäure (5 vol.-%ig an Salicylsäure) versetzt und 20 min stehen gelassen. Dann werden rund 0,3 *g* Natriumthiosulfat zugegeben. Man erhitzt bis zur Rauchentwicklung, kühlt, setzt 1 *ccm* 60%iger Perchlorsäure mit 0,1% Kupfersulfat zu, erhitzt vorsichtig über der Flamme bis 2 min nach der Klärung, spült in einen 100 *ccm*-Meßkolben und verdünnt mit Wasser auf 50 *ccm*. Nun gibt man 5 *ccm* 5%iger Lösung von Gummi arabicum[9]) zu, neutralisiert mit 10%iger Natronlauge und colorimetriert mit Neßlers Reagens. Nitratstickstoff wird zu 98% als Ammoniakstickstoff wiedergefunden.

---

[1]) Die Bestimmung kann bei wenig Ausgangsmaterial unterbleiben. — [2]) Z. B. 1 *ccm* (4), 1 *ccm* destilliertes Wasser, 4 *ccm* [(3) + Lauge]. — [3]) Nach Pregl. — [4]) Bull. Chem. Soc. of Japan **9**, 263 (1934); vergl. diese Ztschrft. **111**, 122 (1937). — [5]) Pharm. Weekbl. **72**, 414 (1935); vergl. hierzu diese Ztschrft. **109**, 195 (1937). — [6]) Mikrochemie **18**, 261 (1935). — [7]) Verfahren siehe unter Gasanalyse; vergl. diese Ztschrft. **109**, 192 (1937). — [8]) Plant Physiol. **7**, 717 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3500 (1934). — [9]) Das Gummi arabicum wird so lange gereinigt, bis seine Lösung mit Neßlerreagens weder Färbung noch Trübung gibt.

Da die Zuckerbestimmung nach H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[1]) bei einigen Pflanzenarten irreführende Ergebnisse liefert, machte H. Polster[2]) Vorarbeiten zu einer Mikrozuckerbestimmungsmethode, bei der das Pflanzenmaterial einer Hefegärung unterworfen und das entwickelte Kohlendioxyd nach O. Warburg[3]) bestimmt wird. Mit reinen Zuckerlösungen wird bei Aufschwemmung der Hefe mit destilliertem Wasser eine 97—99%ige Ausbeute an Gärungsprodukten (bezogen auf angewendeten Zucker) erzielt, wenn die Hefeatmung durch ein Gemisch von Stickstoff +5% Kohlendioxyd ganz unterdrückt wird. Dieses Gemisch war vor Eintritt in die Manometergefäße über eine glühende Kupferspirale und durch Sulfitlösung geleitet worden. Die prozentuale Ausbeute an Gärungsprodukten ist praktisch unabhängig von den angewendeten Zuckerkonzentrationen. Es können noch Zuckermengen von 0,2 *mg/ccm* quantitativ bestimmt werden. Manometrische Bestimmungen sind bei einer Gärungszeit von 20 min viel schneller auszuführen als reduktometrische. P. Haas.

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **135**, 58 (1923); vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). Siehe auch O. Lehmann, Planta **13**, 573 (1931). G. Kerstan, Planta **17**, 491 (1932). — [2]) Ztschrft. f. wissensch. Biol. Abt. E. Planta Arch. wissensch. Bot. **21**, 699 (1934). — [3]) Biochem. Ztschrft. **100**, 230 (1910); **142**, 315 (1923); **152**, 51 (1924) und zahlreiche spätere Arbeiten in der Biochem. Ztschrft.

Weitere Bemerkungen zur Phosphorsäurebestimmung durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat.

Von

Walther Spengler.

Aus der Analytischen Abteilung des Zentral-Laboratoriums der Kali-Chemie A.-G. Berlin.

[Eingegangen am 16. November 1937.]

In dieser Zeitschrift wurde vor kurzem über eine Arbeit von H. Terlet und A. Briau[1]) berichtet, mit der sich inzwischen auch G. Jørgensen[2]) schon kritisch befaßt hatte. Die genannten Verfasser beschäftigten sich mit der von F. Scheffer[3]) ausgearbeiteten Methode zur titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure nach ihrer Abscheidung als Ammoniumphosphormolybdat. Einige Angaben des erwähnten Referates veranlassen mich, in Ergänzung meines „Beitrages zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten[4])", noch zu folgenden Bemerkungen:

Es steht fest, wie auch wieder Terlet und Briau bei ihren Versuchen gefunden haben, daß zur quantitativen Fällung der Phosphorsäure in citrathaltiger Lösung (s. a. N. v. Lorenz) ein beträchtlicher Überschuß des Fällungsmittels angewendet werden muß. Sie fanden weiter, daß bei dessen Zugabe in einem Guß die Gefahr des Mitfallens von Molybdänsäure besteht, wodurch man sowohl bei der gravimetrischen als auch bei der titrimetrischen Bestimmung zu hohe Werte erhält. Es kommt mir in diesem Zusammenhang nicht darauf an, die Befunde von Terlet und Briau und die Brauchbarkeit ihrer Arbeitsweise nachzuprüfen, sondern festzustellen, daß ihre zuletzt angeführten Beobachtungen jedenfalls für die von mir angegebene Ausführung der Lorenzmethode keine Gültigkeit haben. Darin stimme ich jedoch mit ihnen überein, daß der Phosphormolybdatniederschlag entgegen verschiedenen Literaturangaben weder Salpetersäure noch deren Salze enthält; dagegen ist die über das Verhältnis P:Mo = 1:12 hinaus im Niederschlag vorhandene Molybdänsäure in einem festen Verhältnis[5]) von $1:13^1/_8$ oder 8:105 anwesend, so daß man hier nicht mehr von einem „Mitfallen" der Molybdänsäure reden kann, worunter man sonst eine unkontrollierbare Verunreinigung des Niederschlags versteht, dem im allgemeinen die Zusammensetzung

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$$

[1]) Ann. falsific. **28**, 546 (1935); vergl. diese Ztschrft. **109**, 442 (1937). — [2]) Diese Ztschrft. **107**, 161 (1937). — [3]) Landw. Vers.-St. **105**, 335 (1927); vergl. diese Ztschrft. **102**, 233 (1935). — [4]) Diese Ztschrft. **110**, 321 (1937). — [5]) Wenn auch anscheinend teilweise in lockerer Bindung.

zugeschrieben wird. Wie schon erwähnt, hat der Niederschlag der Lorenzfällung (und zwar nach dem Waschen mit Aceton) folgende Zusammensetzung:

$$[(NH_4)_3PO_4 \,.\, 12\, MoO_3]_8 \,.\, [2\, (NH_4)_2O \,.\, 9\, MoO_3] \,.\, 40\, H_2O \,.\, 2\, (C_3H_6O)$$

(Aceton).

Über die Bindungsverhältnisse im einzelnen soll durch diese Schreibweise weiter noch nichts ausgesagt werden.

Bemerkenswert ist, daß der Niederschlag beim Waschen mit Aceton zwei Moleküle desselben anlagert. Offenbar hat man es mit einem ähnlichen Vorgang wie bei der Bildung des unlöslichen Mercuriacetonsulfates

$$[2\, HgSO_4 \,.\, 3\, HgO]_3 \,.\, [CH_3 \,.\, CO \,.\, CH_3]_4$$

zu tun, welches R. Monimart[1]) zur Acetonbestimmung benutzt.

Die Bildung des Phosphormolybdat-Niederschlages nach Lorenz von der angegebenen Zusammensetzung vollzieht sich auch in Anwesenheit von Ammoniumcitrat (Petermannsche Lösung) sowie von wechselnden Mengen Citronensäure, so daß z. B. die Fällungen zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Glühphosphaten und der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehl nach Herstellung der üblichen Auszüge sich in gleicher Weise ausführen lassen wie für die weitere Verarbeitung der Aufschlüsse von Rohphosphaten bereits angegeben worden ist[2]) (siehe Tabelle I).

Tabelle I.

Einwagen: je 0,05 *g* KH_2PO_4, bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung.

Art der Lösung	Niederschlag *g*	P_2O_5 %
	soll: 0,79216	52,170
Petermannsche Lösung	gefunden: 0,7921	52,166
	0,7923	52,180
10%ige Citronensäurelösung . . .	0,7923	52,180
	0,7924	52,186
5%ige Citronensäurelösung . . .	0,7923	52,185
	0,7925	52,199
2,5%ige Citronensäurelösung . . .	0,7920	52,160
	0,7923	52,180
1%ige Citronensäurelösung	0,7922	52,172
	0,7922	52,172

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 392 (1907) und H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse I, 2. Aufl., S. 554 (1931). — [2]) a. a. O.

Zu der Art, wie die Phosphormolybdat-Niederschläge erzeugt werden, sei ergänzend noch folgendes bemerkt:

Der Grad der Erhitzung der Gläser bis zum Zeitpunkt des Blasenwerfens der Flüssigkeit ist im allgemeinen nicht gleichmäßig. Er ist abhängig von der Stärke der Flamme und von der Art und dem Zustand des Drahtnetzes. Um sicher einen richtigen Temperaturausgleich bei den Gläsern herbeizuführen, vor dessen Erreichen nicht gefällt werden soll, weil dann an den Glaswänden unabhängig von der Fällung des Phosphormolybdates sich hellere Krusten von Molybdänsäure ansetzen können, schüttelt man unter Einlegung kleiner Pausen mehrmals um. Im allgemeinen werden wohl die Phosphorsäurebestimmungen serienweise ausgeführt, so daß man etwa 6—12 Fällungen in einem Zeitraum von 2—5 min nach Entfernen von der Flamme zweckmäßig ausführen kann. Die Zahlen der Tabelle II (S. 244) zeigen, daß auch über den genannten Zeitraum hinaus Störungen bei der Fällung in dieser Hinsicht nicht zu befürchten sind.

Daß im übrigen nach unserer Vorschrift bei verhältnismäßig niedriger Temperatur gefällt wird, geht schon daraus hervor, daß 50 *ccm* einer Flüssigkeit von höchstens 90° C (auch bei schneller Fällung nach einigem Umschütteln ohne Pause) mit 50 *ccm* Fällungsmittel von Zimmertemperatur zusammengebracht werden. Durch die erwähnte Art des Temperaturausgleichs, bei der natürlich die Temperatur noch etwas weiter absinkt, wird erreicht, daß im Verein mit dem raschen Zugeben des Fällungsmittels — und das ist wohl das Wesentliche — die Flüssigkeit zunächst noch für einige Sekunden klar bleibt. Durch das rasche Einfließen des Fällungsmittels (z. B. 50 *ccm* in 5 Sek.) in kräftigem Strahl wird zugleich eine gewisse Durchmischung der Flüssigkeiten herbeigeführt, so daß der nunmehr allmählich auftretende Niederschlag bei etwa 45—55° C ausfällt. Würde das Reagens langsam einfließen, so könnte bei erheblich höherer Temperatur Molybdat durch einen Überschuß an Phosphat gefällt werden. Daraus erklären sich manche Schwierigkeiten, auf die da und dort schon hingewiesen worden ist.

Die Ergebnisse zeigen klar, wie genau man in der Tat arbeiten kann, und daß man unbesorgt serienweise fällen kann; selbst die Gefahr der Krustenbildung ist nicht so groß, wie von anderer Seite befürchtet wird.

Es muß allerdings nochmals darauf hingewiesen werden, daß es unbedingt nötig ist, mit genau geeichten Pipetten zu arbeiten (am besten solchen, welche die Physikalisch-technische Reichsanstalt geprüft hat)! Man kann sich überdies durch Untersuchung des Monokaliumphosphates jederzeit davon überzeugen, daß eine Pipette in Ordnung ist. Ferner muß das Abstreichen der Pipetten nach dem Auslaufenlassen nach Vorschrift erfolgen! Ausdrücken oder Ausblasen der Pipetten kommt selbstverständlich nicht in Frage.

Tabelle II.

Probe	Zeitpunkt der Fällung nach Entfernen des Glases von der Flamme	Niederschlag *g*	Gefunden P_2O_5 %	Übliche Fällung bezw. Gehalt: P_2O_5 %
Rhenaniaphosphat	sofort**)	0,7186	23,66	23,64
„	1 min	0,7078	23,31	23,32
„	3 „	0,7240	23,855	23,84
„	5 „	0,7174	23,62	23,605
Monokaliumphosphat	sofort*)	0,7928	52,212	52,170
„	„ *)	0,7923	52,180	52,170
„	„ **)	0,7919	52,153	52,170
„	„ **)	0,7921	52,166	52,170
„	1 min	0,7921	52,166	52,170
„	1 „	0,7922	52,173	52,170
„	3 „	0,7922	52,173	52,170
„	3 „	0,7922	52,173	52,170
„	5 „	0,7922	52,173	52,170
„	5 „	0,7923	52,180	52,170
„	8 „	0,7923	52,180	52,170
„	8 „	0,7920	52,160	52,170

*) Das Fällungsmittel wurde unmittelbar nach dem raschen, pausenlosen Umschütteln aus der schon vorher gefüllten Pipette hinzugegeben.
**) Die Pipette wurde erst unmittelbar nach dem raschen, pausenlosen Umschütteln gefüllt, worauf die Fällung unverzüglich ausgeführt wurde.

Ein Fehler von $\pm$ 0,01 *ccm* beim Abmessen der 10 *ccm* Lösung ergibt bei normalen Auswagen einen Fehler von $\pm$ 0,8 *mg* oder 0,03% für die üblichen Einwagen von 0,1 *g* je 10 *ccm* Analysenlösung. Ein ausgedrückter oder ausgeblasener kleiner Tropfen von 0,03 *ccm* verschiebt das Ergebnis um 2,4 *mg* oder 0,08% nach oben.

Es braucht wohl nicht erst darauf hingewiesen zu werden, daß die Erzielung der hohen Genauigkeit der Ergebnisse, wie überall, eine gewisse Übung erfordert.

Die titrimetrische Bestimmung nach der Schefferschen Methode mußte demnach ebenfalls gute Werte geben, wenn man bei der Berechnung die obengenannte Zusammensetzung des Niederschlages zugrundelegt.

Und zwar entsprechen dann 1 Mol P_2O_5 nicht 56, sondern 56,5 Mole NaOH, 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht dann $\frac{142{,}08}{565} = 0{,}2514$ *mg* P_2O_5 [log: 40036]. Das Referat[1]) enthält auf Seite 235, Zeile 11 von oben,

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 235 (1935).

einen Fehler. Es muß dort heißen „0,4 n-Natronlauge" statt „0,25 n-Natronlauge".

Es zeigte sich aber bald, daß die Vorgänge bei den Titrationen verwickelter sind als man zunächst angenommen hat. Arbeitet man nur insoweit nach der Vorschrift von Scheffer, als man die Fällung zwar mit völlig neutraler $^1/_2$—$1^0/_0$iger Natriumsulfatlösung wäscht, jedoch entsprechend der Vorschrift, die für die gravimetrische Bestimmung angegeben worden ist, mit einer Menge, die nur fünf vollen Tiegeln, d. h. 150 *ccm* entspricht, so sprechen die gefundenen Ergebnisse im Gegensatz zu dieser Annahme für die allgemein angenommene und empirisch ermittelte Umrechnungszahl von 0,2535 *mg* P_2O_5, bezw. für die berechnete von 0,25364 *mg* P_2O_5 für 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, wobei 1 Mol P_2O_5 56 Mole NaOH entsprechen (Tabelle III).

Tabelle III.

Titration von Niederschlägen, die mit 150 *ccm* 1%iger Natriumsulfatlösung aufs Filter gespült und ausgewaschen worden sind.

Einwagen: 0,1 *g* Rhenaniaphosphat oder 0,05 *g* KH_2PO_4 in je 10 *ccm* Analysenlösung.

Vorgelegt: 50 *ccm*, entsprechend 49,62 *ccm* 0,5 n-Natronlauge.
1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge entspricht 1,2682 *mg* P_2O_5;
1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht 0,25364 *mg* P_2O_5.

Probe	Zurücktitriert 0,5 n-Salzsäure *ccm*	Verbraucht 0,5 n-Natronlauge *ccm*	Gefunden titrimetrisch P_2O_5 %	Gefunden gravimetrisch P_2O_5 %
Rhenaniaphosphat 1	29,74	19,88	25,21	25,08
Rhenaniaphosphat 2	32,00	17,62	22,34	22,10
Monokaliumphosphat	29,00	20,62	52,30	52,17
„	29,10	20,52	52,05	52,17
„	29,07	20,55	52,13	52,17

Das unerwartete Verhalten des Niederschlages bei der Titration findet seine Erklärung darin, daß beim Waschen mit der 1%igen Natriumsulfatlösung 1 Molekül Molybdänsäure abgespalten wird[1]), wobei die Sulfatlösung entsprechend sauer wird. Dies ließ sich z. B. an Niederschlägen von gravimetrischen Bestimmungen zeigen; die im Waschwasser vorhandenen Mengen Molybdän wurden im Wege über das Sulfid bestimmt und entsprachen 1 Mol Molybdänsäure. Damit ist diese Art der Titration zwar aus dem Zustand des Versuchsmäßigen heraus; allein es treten auch weiterhin Schwierigkeiten auf. Die brauchbaren Ergebnisse wurden unter

[1]) Dieser Vorgang findet beim Waschen mit Ammoniumnitratlösung (siehe gravimetrische Bestimmung!) nicht statt, worauf noch näher eingegangen werden wird.

den genannten Umständen erzielt, die nicht ganz mit den in der Scheffer-schen Vorschrift genannten übereinstimmen. Hält man sich genau an die Vorschrift von Scheffer, so werden die Ergebnisse allgemein mehr oder weniger zu niedrig (Tabelle IV). Das Neutralwaschen gegen Lackmus ist an sich reichlich ungenau (vollends bei Anwendung von Lackmuspapier), und man müßte ferner zweckmäßig gegen Phenolphthalein neutralisieren. Im vorliegenden Fall wird aber durch die Vorschrift von Scheffer erreicht, daß ein weiteres Auswaschen größerer Mengen Molybdänsäure oder Molybdat vermieden wird und ein gewisser Fehlerausgleich stattfindet. Welche Wirkung das stärkere Waschen mit der Natriumsulfatlösung hat, wird sofort klar, wenn man die Waschung z. B. mit der 4fachen Menge, also mit etwa 600 *ccm*, dann noch 2mal mit je 600 *ccm* 1%iger Natriumsulfatlösung ausführt. Die in Lösung gehenden Mengen wachsen vielfach bei der Wiederholung der Waschungen. So wurden u. a. gefunden: statt 27,35% P_2O_5 nach einer Waschung mit 600 *ccm* Natriumsulfatlösung 26,56% P_2O_5, nach 3 Waschungen 25,75% P_2O_5; und statt 28,82% P_2O_5 nach 3 Waschungen 26,01% P_2O_5.

Tabelle IV.

Titration nach der Schefferschen Vorschrift.
Einwagen: 0,1 *g* Rhenaniaphosphat, bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung.
Vorgelegt: 25 *ccm*, entsprechend 24,81 *ccm* 0,5 n- oder 124,065 *ccm* 0,1 n-Natronlauge.
1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht 0,25364 *mg* P_2O_5.

Probe	Zurücktitriert 0,1 n-Salzsäure *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Natronlauge *ccm*	Gefunden titrimetrisch P_2O_5 %	Gefunden gravimetrisch P_2O_5 %
1	30,72	93,34	23,67	23,965
2	30,37	93,69	23,75	24,00
3	31,17	92,89	23,55	23,72
4	14,66	109,40	27,74	28,01
5	30,34	93,72	23,76	23,89
6	14,35	109,71	27,82	28,00
7	30,80	93,26	23,65	23,85

Eigenartigerweise werden die Ergebnisse unbrauchbar, wenn man bei der erwähnten begrenzten Auswaschung an Stelle der 1%igen Natriumsulfatlösung eine fast gesättigte anwendet (Tabelle V). Unter diesen Umständen wird voraussichtlich zu erwägen sein, ob man überhaupt die Verwendung von Natriumsulfatlösung beibehalten will, wenn man auch bei genau festgelegter begrenzter Waschung für die Betriebspraxis damit genügend genaue Ergebnisse erhalten kann.

Zu unseren Titrationen sei noch bemerkt, daß mit Rücksicht auf einen scharfen Umschlag die 0,1 n-Lösungen aufgegeben wurden. Es

wurden 0,5 n-Lösungen verwendet. Ferner wurde auch ein beträchtlicher Überschuß an Natronlauge vorgelegt. Für die Praxis eignet sich zum Zurücktitrieren wohl die sonst weniger gebräuchliche 0,25 n-Salzsäure, deren besondere Herstellung sich in diesem Fall lohnen wird, zumal die Titrationsfehler geringer werden. Allerdings muß die vorgelegte Laugenmenge so herabgesetzt werden, daß man mit einer Bürettenfüllung Salzsäure beim Zurücktitrieren auskommt.

Tabelle V.

Titration von Niederschlägen, die mit 150 *ccm* fast gesättigter Natriumsulfatlösung aufs Filter gespült und ausgewaschen wurden.
Einwagen: 0,05 *g* KH_2PO_4, bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung.
Vorgelegt: 50 *ccm*, entsprechend 49,62 *ccm* 0,5 n-Natronlauge.
1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge sollte 1,2682 *mg* P_2O_5 entsprechen.

Probe	Zurücktitriert 0,5 n-Salzsäure *ccm*	Verbraucht 0,5 n-Natronlauge *ccm*	Gefunden titrimetrisch P_2O_5 %	Gehalt P_2O_5 %
1	29,68	19,94	50,58	52,17
2	29,49	20,13	51,06	52,17
3	29,33	20,29	51,47	52,17
4	30,13	19,49	49,44	52,17
5	29,75	19,87	50,40	52,17

Werden nun die acetonierten und im Vakuum getrockneten Niederschläge der Titration unterworfen, so erhält man zwar gute Ergebnisse, jedoch ebenfalls nicht mit der erwarteten Umrechnungszahl. Es werden nämlich auf 1 Mol P_2O_5 nicht 56,5, sondern 57,5 Mole NaOH verbraucht (Tabelle VI, S. 248). Das ist nur so zu erklären, daß in diesem Fall beim Zurücktitrieren mit Säure der Umschlag des Phenolphthaleins von Rot nach Farblos früher erfolgt, als für den Übergang von tertiärem zu sekundärem Natriumphosphat zu erwarten ist. Wie die Vorgänge im einzelnen sind, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Soviel steht jedoch fest, daß der Phosphormolybdat-Niederschlag jetzt ein anderes Verhalten zeigt. Es wird keine Molybdänsäure abgespalten, ja man kann den Niederschlag vor dem Acetonieren ohne weiteres z. B. nochmals mit 100 *ccm* Ammoniumnitratlösung waschen, ohne daß eine Veränderung an ihm eintritt, während durch die Behandlung mit Natriumsulfat das Gefüge der freilich recht eigenartigen Verbindung meist[1]) gelockert wird. Die Tatsache, daß man beim Waschen mit Ammoniumnitrat nicht an die engen Grenzen gebunden bleibt, ist auch für die gravimetrische Bestimmung von wesentlicher Bedeutung und erklärt mit die ausgezeichneten Ergebnisse, welche man bei Anwendung der ergänzten Lorenzmethode[2]) erhält.

[1]) Über eine Ausnahme wird weiter unten noch berichtet. — [2]) a. a. O.

Tabelle VI.

Titration von acetonierten und im Vakuum getrockneten Niederschlägen gravimetrischer Bestimmungen.

Einwagen: 0,05 *g* KH_2PO_4 bezw. 0,1 *g* Rhenaniaphosphat in je 10 *ccm* Analysenlösung.

Vorgelegt: 50 *ccm*, entsprechend 49,62 *ccm* 0,5 n-Natronlauge;
1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge entspricht 1,2351 *mg* P_2O_5,
1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge 0,24702 *mg* P_2O_5.

Probe	Zurücktitriert 0,5 n-Salzsäure *ccm*	Verbraucht 0,5 n-Natronlauge *ccm*	Gefunden titrimetrisch P_2O_5 %	Gefunden gravimetrisch P_2O_5 %
Monokaliumphosphat	28,51	21,11	52,15	52,17
„	28,51	21,11	52,15	52,17
„	28,53	21,09	52,10	52,17
„	28,48	21,14	52,22	52,17
„	28,48	21,14	52,22	52,17
„	28,48	21,14	52,22	52,17
Rhenaniaphosphat				
„ 1	24,80	24,82	30,65	30,49
„ 2	24,87	24,75	30,56	30,47
„ 3	22,59	27,03	33,38	33,46
„ 4	28,47	21,15	26,12	26,22
„ 5	31,65	17,97	22,19	22,10
„ 6	29,28	20,34	25,13	25,10
„ 7)	28,35	21,27	26,27	26,24
„ 8*)	29,25	20,37	25,16	25,06
„ 9**)	27,73	21,89	27,03	27,13
„ 10**)	27,73	21,89	27,03	27,10
„ 11**)	27,65	21,97	27,13	27,12
„ 12**)	22,52	27,10	33,47	33,37
„ 13**)	22,28	27,34	33,76	33,38
„ 14**)	27,81	21,81	26,93	27,05

*) Mit Acetonzusatz.
**) Titriert nach Stehen über Nacht.

Beim Waschen mit 1%iger Natriumsulfatlösung wird, wie schon erwähnt, nur so viel Säure frei gemacht, als der abgespaltenen Menge Molybdän entspricht, also 1 Molekül H_2MoO_4. Es könnte daher für den vermehrten Laugeverbrauch nur noch folgender unwahrscheinlicher Umstand in Frage kommen, der aber durch das Verhalten des auf 100° C erhitzten, acetonierten Niederschlages (siehe unten!) widerlegt wird. H. Klinger[1]) schreibt nämlich: „Aus Lösungen der Alkalimolybdate in

[1]) V. v. Richter, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 13. Aufl., S. 568 (1914).

Salpetersäure scheidet sich allmählich ein Hydrat $MoO(OH)_4$ als gelber krystallinischer Niederschlag ab, der sich in Wasser leicht löst. Beim Trocknen verliert es Wasser und geht in das normale Hydrat der Molybdänsäure H_2MoO_4 über."

Würde eine solche Säure als H_4MoO_5, anstatt $H_2MoO_4 . H_2O$ vorliegen, so müßte sie auch mehr Natronlauge verbrauchen. Beim Erhitzen auf 100° C geht dann das genannte Hydrat wieder in die gewöhnliche Molybdänsäure über. In Wirklichkeit nimmt aber beim Erhitzen der Verbrauch an Lauge nicht ab, er steigt vielmehr zuweilen je Mol P_2O_5 sogar bis auf 58 bezw. 58,5 Mole (die mögliche Höchstzahl) an, wobei es anscheinend nicht ganz gleich ist, ob man den Niederschlag erst im Vakuum vorgetrocknet hat oder den feuchten Niederschlag unmittelbar auf 100° C erhitzt (Tabelle VII).

Tabelle VII.

Titration von acetonierten und 1 Stde. auf 100° C erhitzten Niederschlägen. Einwagen 0,05 *g* KH_2PO_4 bezw. 0,1 *g* Rhenaniaphosphat in je 10 *ccm* Analysenlösung.

Vorgelegt: 50 *ccm*, entsprechend 49,62 *ccm* 0,5 n-Natronlauge
für 57,5 Mole NaOH je 1 Mol P_2O_5: 1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge entspricht 1,2351 *mg* P_2O_5,
für 58 Mole NaOH je 1 Mol P_2O_5: 1 *ccm* 0,5 n-Natronlage entspricht 1,2245 *mg* P_2O_5,
für 58,5 Mole NaOH je 1 Mol P_2O_5: 1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge entspricht 1,2140 *mg* P_2O_5.

Probe	Behandlung	Zurücktitriert 0,5 n-Salzsäure *ccm*	Verbraucht 0,5 n-Natronlauge *ccm*	Gefunden titrimetr. für 57,5 Mole P_2O_5 %	für 58 Mole P_2O_5 %	für 58,5 Mole P_2O_5 %	Gefunden gravimetrisch oder Gehalt P_2O_5 %
Rhenania-phosphat 1	vor dem Erhitzen im Vakuum getr.	31,58	18,04	—	22,10	—	22,10
„ 2	„	22,42	27,20	—	33,36	—	33,46
„ 3	„	26,18	23,44	—	28,71	—	28,82
Monokalium-phosphat	„	28,50	21,12	52,18	—	—	52,17
„	„	28,53	21,09	52,11	—	—	52,17
„	„	28,55	21,07	52,06	—	—	52,17
Monokalium-phosphat	nicht vorgetrocknet	28,10	21,52	—	(52,71)	52,26	52,17
„	„	28,05	21,57	—	(52,84)	52,38	52,17
„	„	28,45	21,17	52,31	—	—	52,17
„	„	28,43	21,19	52,36	—	—	52,17
„	„	28,43	21,19	52,36	—	—	52,17

So kann es sich bei den Abweichungen im Reaktionsvorgang nur um ein anderes Verhalten des Anteils $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ des Phosphormolybdat-Niederschlages handeln, sobald das eine Molekül freie Molybdänsäure in diesem vorhanden ist.

Ein abweichendes Verhalten zeigen gelegentlich ferner die Niederschläge, die man vor der Titration erst mehr als 24 Stdn. stehen läßt, und zwar sowohl die evakuierten als auch die noch auf 100° C erhitzten, während Stehen über Nacht kaum etwas ausmacht. Dabei steigt der Verbrauch an Lauge ebenfalls an, und zwar um etwa 0,5 Mole je 1 Mol P_2O_5. Wenn auch dieser Fall keine praktische Bedeutung hat, so ist er doch für die Beurteilung des mit Ammoniumnitrat gewaschenen und acetonierten Niederschlages nicht unwichtig.

Wird dieser schließlich vorsichtig bis zur Gewichtsbeständigkeit auf etwa 450—550° C erhitzt, so daß nur noch die blaugefärbte Verbindung $4\,P_2O_5 \cdot 105\,MoO_3$ übrig bleibt, dann findet man auch den errechneten Laugenverbrauch von 56,5 Molen NaOH je 1 Mol P_2O_5 wieder (Tabelle VIII), der sich aus der Bruttoformel des Niederschlags für ein normales Verhalten ergibt.

Tabelle VIII.

Titration der geglühten Niederschläge. (Aliquote Teile der acetonierten und evakuierten Niederschläge.)

Einwagen: 0,05 *g* KH_2PO_4 bezw. 0,1 *g* Rhenaniaphosphat in je 10 *ccm* Analysenlösung.

Vorgelegt: 50 *ccm*, entsprechend 49,62 *ccm* 0,5 n-Natronlauge

für 56,5 Mole NaOH 1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge entspricht 1,2570 *mg* P_2O_5,
„ 56 „ „ 1 „ „ „ „ 1,2682 *mg* P_2O_5.

Probe	Zurücktitriert 0,5 n-Salzsäure *ccm*	Verbraucht 0,5 n-Natronlauge gefunden *ccm*	Verbraucht 0,5 n-Natronlauge umgerechnet *ccm*	Gefunden titrimetrisch für 56,5 Mole P_2O_5 %	Gefunden titrimetrisch für 56 Mole P_2O_5 %	Gehalt P_2O_5 %
Rhenaniaphosphat .	30,42	19,20	20,16	25,34	25,57	25,18
Monokaliumphosphat	30,04	19,14	20,79	52,26	52,72	52,17
„	30,43	19,19	20,71	52,06	52,54	52,17

Daß der Acetongehalt des Niederschlags selbst nicht störend wirkt, geht schon daraus hervor, daß ein Zusatz von Aceton zur natronalkalischen Lösung keine Änderung des Ergebnisses bringt (s. Tabelle VI, S. 248). Das Aceton, das für die gravimetrische Bestimmung sehr wichtig ist, kann bei der Titration entbehrt werden.

Wäscht man nach der Behandlung mit Ammoniumnitrat mit Alkohol statt Aceton, so erhält man dieselben Ergebnisse, d. h. es werden 57,5 Mole NaOH auf 1 Mol P_2O_5 verbraucht, wobei es einerlei ist, ob man reinen

oder mit Holzgeist vergällten Alkohol nimmt, auch wenn im letzten Fall die Niederschläge etwas nach Formaldehyd riechen (Tabelle IX).

Tabelle IX.

Titration von Niederschlägen, die, wie üblich, mit 150 *ccm* Ammoniumnitratlösung und dann noch mit 60 *ccm* Alkohol gewaschen wurden. Einwagen: 0,05 *g* KH_2PO_4, bezogen auf 10 *ccm* Analysenlösung. Vorgelegt: 50 *ccm*, entsprechend 49,62 *ccm* 0,5 n-Natronlauge. 1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge entspricht 1,2351 *mg* P_2O_5.

Probe	Zurücktitriert 0,5 n-Salzsäure *ccm*	Verbraucht 0,5 n-Natronlauge *ccm*	Gefunden titrimetrisch P_2O_5 %	Gehalt P_2O_5 %
1 vg.	28,60	21,02	51,89	52,17
2 vg.	28,42	21,20	52,37	
3 vg.	28,50	21,12	52,17	
*4 vg.	28,50	21,12	52,17	
5 r.	28,50	21,12	52,17	
6 r.	28,49	21,13	52,20	
7 vg.	28,46	21,16	52,27	
8 vg.	28,46	21,16	52,27	
9 vg.	28,45	21,17	52,30	
**10 vg.	28,51	21,11	52,15	
**11 vg.	28,48	21,14	52,22	

vg. = mit vergälltem Alkohol gewaschen,
r. = mit reinem Alkohol gewaschen,
* mit weiteren 100 *ccm* Ammoniumnitratlösung gewaschen.
** mit 90 *ccm* Alkohol gewaschen.

Nimmt man aber zum Nachwaschen der mit Ammoniumnitrat behandelten Niederschläge 1%ige Natriumsulfatlösung (30—60 *ccm*), so tritt jetzt keine Spaltung mehr ein. Der Laugenverbrauch ist im allgemeinen derselbe wie bei Alkoholwaschung. Gelegentlich wird jedoch ein höherer Verbrauch beobachtet, der wohl auf ungenügende Auswaschung zurückzuführen sein dürfte. In diesem Fall wäre dann durch Formaldehyd aus Ammoniumnitrat Säure frei gemacht worden. Nimmt man aber fast gesättigte Natriumsulfatlösung, so tritt wieder die Abspaltung von Molybdänsäure ein (Tabelle X, S. 252), wobei im allgemeinen mit 15 *ccm* dieser Lösung eben ein Molekül entfernt wird.

Die aufgeführten Beispiele zeigen, daß man durch Behandeln des Phosphormolybdat-Niederschlages mit Ammoniumnitrat und dann mit Alkohol gute Ergebnisse erhalten kann. Die besten Arbeitsbedingungen festzulegen, als da sind die geeignetsten Konzentrationen der Maßflüssigkeiten, der Überschuß an Natronlauge beim Lösen der Niederschläge, Wartezeit nach dem Lösen, Wahl der Indikatoren[1]) und anderes mehr,

[1]) Man wird z. B. an Stelle des Phenolphthaleins das Thymolphthalein verwenden können, das schon anderweitig Phenolphthalein mit Erfolg ersetzte.

muß Gegenstand besonderer Untersuchungen sein. Hier kommt es zunächst darauf an, Klarheit über die Reaktionsverhältnisse zu schaffen, damit die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure auf dem Wege über das Molybdat aus dem Zustand des Herumprobierens herauskommt.

Tabelle X.

Titration von Niederschlägen, die, wie üblich, mit 150 *ccm* Ammoniumnitratlösung und dann noch mit wechselnden Mengen Natriumsulfatlösung gewaschen wurden.

Einwagen: 0,05 *g* KH_2PO_4 oder 0,1 *g* Rhenaniaphosphat in je 10 *ccm* Analysenlösung.

Vorgelegt: 50 *ccm*, entsprechend 49,62 *ccm* 0,5 n-Natronlauge;
für 56 Mole NaOH: 1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge entspricht 1,2682 *mg* P_2O_5;
„ 57,5 „ „ : 1 *ccm* „ „ „ 1,2351 *mg* P_2O_5.

Probe	Natriumsulfatlösung 1%ig *ccm*	Natriumsulfatlösung fast gesättigt *ccm*	Zurücktitriert 0,5 n-Salzsäure *ccm*	Verbraucht 0,5 n-Natronlauge *ccm*	Gefunden titrimetrisch 57,5 Mole P_2O_5 %	Gefunden titrimetrisch 56 Mole P_2O_5 %	Gehalt P_2O_5 %
Monokaliumphosphat	30	—	28,52	21,10	52,13	—	52,17
„	30	—	28,50	21,12	52,18	—	52,17
„	30	—	27,85	21,77	(53,79)	—	52,17
„	60	—	28,52	21,10	52,13	—	52,17
„	60	—	28,52	21,10	52,13	—	52,17
„	60	—	28,27	21,35	(52,75)	—	52,17
„	60	—	28,52	21,10	52,13	—	52,17
„	60	—	28,45	21,17	52,31	—	52,17
Rhenaniaphosphat	—	15	23,22	26,40	—	33,49	33,45
Monokaliumphosphat	—	15	29,05	20,57	—	52,19	52,17
„	—	15	28,43	21,19	52,36*)	—	52,17
„	—	30	29,30	20,32	—	51,54	52,17
„	—	30	29,30	20,32	—	51,54	52,17
„	—	30	29,33	20,29	—	51,48	52,17

*) Hier trat ausnahmsweise mit 15 *ccm* gesättigter Lösung noch keine merkliche Abspaltung von Molybdänsäure ein.

Schließlich geben nun die aufgeführten Befunde weiteren Aufschluß über die Zusammensetzung des acetonierten Phosphormolybdat-Niederschlags, wie er nach der Methode von N. v. Lorenz in der beschriebenen Form erhalten wird, und sie erklären auch das Verhältnis P : Mo = 1 : $13^1/_8$. Berücksichtigt man noch das Verhalten dieses Niederschlags beim Erhitzen, nämlich, daß schon durch vorsichtiges Trocknen bei 40° C 8—9 Moleküle Wasser abgespalten werden, dann bei längerem Erhitzen auf 40—50° C

noch etwa 4 Moleküle, ferner beim Erhöhen der Temperatur auf 80° C etwa weitere 12 Moleküle, dann bis 160° C wieder etwa 4, manchmal auch 8 Moleküle Wasser und das Aceton entweichen, während beim Erhitzen auf etwa 400° C der Rest des Wassers und das Ammoniak sich verflüchtigen, so stellt sich der Aufbau des Niederschlags folgendermaßen dar: Neben dem bekannten Phosphormolybdat $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$ enthält er Ammoniumtetramolybdat (etwa nach Art des bekannten Kaliumtetraoxalates) und dazu noch 1 Molekül Molybdänsäure. Da der acetonierte Niederschlag im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet wird, so ist anzunehmen, daß der Niederschlag die höheren Hydrate enthält, von welchen Klinger[1]) spricht. Der Niederschlag verliert dann zuerst beim Erwärmen auf 40° C gleich 8—9 Moleküle Wasser, während die letzten 7 Moleküle Wasser fest an Molybdäntrioxyd zu Molybdänsäure gebunden sind. Die restlichen 24 Moleküle Wasser können wohl als Krystallwasser angesehen werden. Vom Aceton, das verhältnismäßig fest gebunden ist, so daß bei 50—80° C praktisch noch kein Aceton abgegeben wird[2]), kann angenommen werden, daß es an das Tetramolybdat gebunden ist.

Demnach kommt für den acetonierten Niederschlag folgende Zusammensetzung in Betracht:

$$[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3]_8 \cdot [MoO(OH)_3(ONH_4) \cdot MoO(OH)_4]_4 \cdot MoO(OH)_4 \cdot 24H_2O \cdot 2C_3H_6O.$$
(Aceton)

Zusammenfassung.

Die obigen Ausführungen sollen dazu beitragen, der maßanalytischen Phosphorsäurebestimmung durch Titration des Phosphormolybdates mit Natronlauge eine sichere Grundlage zu geben.

Die Methode Scheffer wurde einer Nachprüfung unterzogen; sie ergibt mit einer gewissen Einschränkung gute Werte. Der Reaktionsverlauf wurde geklärt.

Es wurde ferner gezeigt, wie sich der acetonierte und im Vakuum getrocknete Niederschlag verhält, wenn man ihn nach der gravimetrischen Bestimmung noch titriert. Es wurden mancherlei Abänderungen versucht; vor allem wurde an Stelle von Aceton mit Alkohol oder mit Natriumsulfatlösung gewaschen, nachdem der Niederschlag in üblicher Weise mit Ammoniumnitrat behandelt worden war. Daraus ergaben sich neben weiteren Aufschlüssen über die Zusammensetzung des Niederschlages Anhaltspunkte für erfolgversprechende Arbeitsweisen zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

Bemerkt sei schließlich in diesem Zusammenhang noch, daß die Titration naturgemäß nicht die Genauigkeit einer gravimetrischen Bestimmung haben kann. Von dieser kann gesagt werden, daß sie zur Zeit

[1]) a. a. O. — [2]) Nach längerem Lagern des trockenen Niederschlages treten aber auch bei gewöhnlicher Temperatur Acetonverluste auf.

wohl am besten nach der Lorenzmethode in der von mir angegebenen Form ausgeführt wird, und daß sie darum namentlich auch für Schiedsanalysen ausschließlich angewendet werden sollte, zumal gezeigt werden konnte, daß die Fällung durch Citronensäure und Ammoniumcitrat (Petermannsche Lösung) in den vorkommenden Konzentrationen nicht beeinflußt wird.

Die Kosten für das teure Molybdat werden dadurch verringert, daß man nicht nur die getrockneten Niederschläge sammelt, sondern auch das überschüssige Molybdat aus Filtraten und Waschwässern ausfällt, wofür die nicht zur Analyse benutzten Anteile der Aufschlußlösungen von Rohphosphaten oder der Auszüge mit Petermannscher Lösung vollkommen ausreichen. Die Wiedergewinnung einer Verbindung des wertvollen Elementes Molybdän liegt ja außerdem im volkswirtschaftlichen Interesse.

Eine neue gravimetrische Halbmikromethode zur Bestimmung des Antimons.

Von

G. Spacu und A. Pop.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj (Rumänien).

[Eingegangen am 12. November 1937.]

Gelegentlich von Versuchen über die Bildung einer neuen Klasse von Komplexverbindungen[1]), und zwar der thioantimonsauren Metallammine, haben wir unter anderen auch die Verbindung

$$[SbS_4]\,[Cr\,en_3]\,.\,2\,H_2O^{2})$$

dargestellt, welche die Eigenschaft besitzt, sehr beständig und in Wasser unlöslich zu sein.

Weitere Versuche haben uns dann gezeigt, daß es möglich ist, aus der wäßrigen Lösung des Schlippeschen Salzes ($[Sb\,S_4]\,Na_3\,.\,9\,H_2O$), der vorher ein kleiner Überschuß von Natriumsulfid zugegeben worden ist, das Antimon als obige Komplexverbindung $[Sb\,S_4]\,[Cr\,en_3]\,.\,2\,H_2O$ quantitativ auszufällen durch Versetzen dieser Lösung mit einem Überschuß einer wäßrigen Lösung von $[Cr\,en_3]\,Cl_3\,.\,3^1/_2\,H_2O$. Die Reaktion, die dabei stattfindet, ist folgende:

$$[SbS_4]Na_3 + [Cr\,en_3]Cl_3 = [SbS_4]\,[Cr\,en_3] + 3\,NaCl.$$

Dieser Befund erlaubte uns, eine neue, sehr genaue Halbmikromethode zur Bestimmung des Antimons auszuarbeiten, wobei dieses Element in

---

[1]) G. Spacu und A. Pop, Bulet. Soc. Stiinte Cluj 8, 621 (1937). — [2]) en = Äthylendiamin.

der Form eines goldgelben krystallinischen seideglänzenden Niederschlages zur Wägung gebracht wird.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

Einwage *g*	Auswage *g*	Gefunden	Berechnet für $[SbS_4]\,[Cr\,en_3]\,.\,2\,H_2O$
Schwefel	$BaSO_4$	% S	% S
0,1806	0,3306	25,14	24,84
0,1873	0,3392	24,87	—
Chrom	Cr_2O_3	% Cr	% Cr
0,1239	0,0179	9,89	10,03
0,1208	0,0173	9,80	—
0,1404	0,0202	9,84	—

Einwage *g*	V *ccm*	Gefunden % N	Berechnet % N	Temp. ° C	Druck *mm* Hg
Stickstoff (Dubský)					
0,005969	0,8526	16,21	16,21	19	738
0,008027	1,1710	16,25	—	23	734

Aus dieser Analyse und aus der Synthese dieser Substanz ergibt sich, daß der Verbindung, die den Niederschlag bildet, die Konstitutionsformel $[SbS_4]\,[Cr\,en_3]\,.\,2\,H_2O$ zukommt.

Die unentbehrliche Vorbedingung unserer Methode ist die Möglichkeit, das Antimon zuerst aus seinen Verbindungen in das Komplex-Ion $[SbS_4]'''$ überzuführen, das dann quantitativ mit dem Reagens

$$[Cr\,en_3]Cl_3\,.\,3^1/_2\,H_2O,$$

das wir zur Abkürzung „Chromienchlorid" nennen wollen, ausgefällt wird.

Die verschiedenen Versuche, die wir in dieser Richtung ausgeführt haben, zeigen, daß alle Antimonverbindungen, außer den Antimonaten, durch einfaches Erhitzen der konzentrierten, leicht ammoniakalischen Lösung mit einem kleinen Überschuß von Natriumsulfidlösung, der eine kleine Menge von Natriumpolysulfid zugegeben worden ist, sehr leicht quantitativ in das $[SbS_4]$-Ion übergeführt werden können. Das Polysulfid ist nötig, um etwa entstandenes $[SbS_3]$-Ion aus den AntimonIII-Verbindungen in das $[SbS_4]$-Ion überzuführen.

Um die Antimonsulfide in das $[SbS_4]$-Ion überzuführen, ist einfaches Lösen dieser Sulfide in Natriumsulfidlösung ausreichend.

Die Antimonate und Pyroantimonate werden jedoch unter diesen Bedingungen nicht quantitativ in das $[SbS_4]$-Ion umgewandelt. Aus

diesem Grund ist es erforderlich, aus diesen Lösungen zuerst das Antimon als Sulfid auszufällen, um dann anschließend dieses entsprechend den obigen Angaben leicht in das $[SbS_4]$-Ion überzuführen.

Es ist selbstverständlich, daß man auf diese Weise das Antimon nur in jenen Lösungen bestimmen kann, in denen alle anderen Ionen, die ebenfalls lösliche Sulfide oder in schwach alkalischer Lösung unlösliche Hydroxyde bilden, nicht anwesend sind. Da ferner die Komplexverbindung $[SbS_4]\,[Cr\,en_3]\,.\,2\,H_2O$ sich in den konzentrierten Lösungen einiger Alkalisalze (Chloride, Nitrate, Sulfate) sehr wenig löst, ist die Ausführung unserer Methode dann nur wenig verschieden von dem Fall, in dem diese Salze nur in kleineren Mengen anwesend sind.

Die Ammoniumsalze, nicht aber das Ammoniak, sind ebenso schädlich, da sie eine zersetzende Wirkung auf das $[SbS_4]$-Ion ausüben, so daß bei Anwesenheit eines großen Überschusses dieser Salze eine zu große Menge von Natriumsulfid nötig ist, um das ausgeschiedene Antimonsulfid wieder in Lösung zu bringen. Es ist daher erforderlich, nur in Gegenwart von sehr wenig Ammoniumsalzen (bis 0,5 *g*) zu arbeiten.

Ausführung der Methode.

A. Es sind nur kleine Mengen (bis höchstens 1 *g*) von Alkalisalzen anwesend.

Man versetzt die neutrale oder wenig saure, konzentrierte Lösung, die nicht mehr als 0,050 *g* Sb enthalten soll — da sich sonst eine zu große Menge von dem Niederschlag $([SbS_4]\,(Cr\,en_3)\,.\,2\,H_2O)$ bildet, der dann schwer filtrier- und auswaschbar ist — mit einer verdünnten Ammoniaklösung bis zum Wahrnehmen eines schwachen Ammoniakgeruches. Eine dabei durch Hydrolyse etwa auftretende Ausscheidung eines basischen Antimonsalzes schadet nicht. Die so erhaltene schwach ammoniakalische Lösung wird bis nahe zum Sieden erhitzt; dann werden ihr einige Krystalle von reinem Natriumsulfid im Überschuß (0,5—1 *g*) zugefügt. Das am Anfang gebildete Antimonsulfid muß sich dabei wieder auflösen. Wenn dies nicht geschieht (und zwar weil zu viele Ammoniumsalze zugegen sind), so gibt man noch einige Krystalle Natriumsulfid bis zur Auflösung hinzu und erhitzt bis zum leichten Sieden, damit auch das etwa gebildete basische Salz sich auflöst und eine klare, farblose Lösung entsteht. Jetzt gibt man 5—6 Tropfen einer konzentrierten Natriumpolysulfidlösung hinzu und erhitzt wiederum kurze Zeit. Nun verdünnt man die erhaltene Lösung stark (für 0,05 *g* Sb bis auf 300 *ccm*), erhitzt von neuem auf 70—80° und gibt jetzt in einem Guß einen Überschuß einer kalten Lösung des Reagenses „Chromienchlorid" $([Cr\,en_3]Cl_3\,.\,3^1/_2\,H_2O)$ hinzu und läßt erkalten. Die Menge des zugegebenen Reagenses muß ungefähr die dreifache der nötigen sein. Nach etwa 2 min beginnt die Ausscheidung von schönen goldfarbigen, seidenglänzenden Krystallen oder Blättchen. Nach

etwa 5 min, nachdem schon die größte Menge des anwesenden Antimons gefällt ist, setzt man den Becher in ein Gefäß mit kaltem Wasser, um eine raschere Kühlung zu erzielen. Falls die auszufällende Lösung zum Sieden erhitzt worden ist oder falls man diese nicht mit Wasser von außen kühlt, wird ein Teil des zugegebenen Reagenses hydrolytisch gespalten und die Lösung nimmt eine braune Farbe an. Wenn auch dieser Zerfall keinen Nachteil für unsere Methode bedeutet, so muß man doch eine zu hohe Erhitzung der Lösung vermeiden, nachdem ihr das Reagens „Chromienchlorid" zugegeben worden ist, da ja dieses in dem alkalischen Medium, in dem gearbeitet wird, zum Teil bis zur Ausscheidung von Chromhydroxyd hydrolytisch gespalten werden könnte. Man läßt nun die Lösung stehen, bis sie sich ganz abgekühlt hat, und filtriert nach etwa 2 Stdn.

Wenn man im Gange einer Analyse als mittlere Phase das Antimon als Sulfid hat, so wird dieses auf dem Filter direkt mit einer heißen Natriumsulfidlösung in Lösung gebracht und das Filter nachher mit Hilfe von schwach ammoniakalischem Wasser gut nachgewaschen. Nun erhitzt man die so erhaltene farblose und klare Lösung, nachdem man ihr zuvor einige Tropfen einer konzentrierten Natriumpolysulfidlösung zugefügt hat. Wenn diese Lösung vor der Zugabe von Polysulfid etwas gelb war, fügt man ihr noch etwas Natriumsulfidlösung hinzu bis zur Entfärbung und geht weiter so vor, wie schon oben angegeben worden ist.

B. Es sind größere Mengen von Alkalisalzen anwesend.

Man hat es in diesem Fall mit stark salzsauren Lösungen zu tun. Diese werden in Gegenwart von etwas Phenolphthalein mit Kaliumhydroxyd bis dicht an den Umwandlungspunkt neutralisiert; dann wird der letzte Tropfen, der das Erscheinen der roten Farbe hervorbringen wird, als verdünnte Ammoniaklösung hinzugegeben, da eine zu starke Alkalität der Lösung weiterhin schaden würde. Die Überführung der Sb-Ionen in $[SbS_4]$-Ionen wird genau, wie schon unter A angegeben ist, durchgeführt. Diesmal ist es allerdings nicht mehr nötig, die Lösung so stark zu verdünnen. Für 0,05 *g* Sb reicht eine Flüssigkeitsmenge von 200 *ccm* aus. Nachdem man das Reagens „Chromienchlorid" zu der Lösung zugesetzt hat, kühlt man mit Wasser wie im Fall A, gibt nach dem Erkalten für je 100 *ccm* Lösung 15—20 *ccm* absoluten Alkohol hinzu und filtriert nach 3—4stündigem Stehen ab.

Man filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag in einen Porzellanfiltertiegel B 2 oder C 2, der zuvor gut mit Wasser ausgewaschen, 3—4mal mit Alkohol und 5—6mal mit Äther den Tiegelwänden entlang nachgewaschen, in einem mit Calciumchlorid beschickten Exsiccator im Vakuum 10—15 min getrocknet und dann gewogen worden ist. Durch einen derartig vorbereiteten Porzellanfiltertiegel wird die zu filtrierende

Lösung zuerst dekantiert und schwach abgesaugt, wobei beachtet werden muß, daß der Tiegel nicht ganz leer läuft, da sonst mit der Zeit der Tiegel dicht und somit das Filtrieren erschwert wird. Falls dies geschehen ist, unterbricht man für eine kurze Zeit die Verbindung zur Wasserstrahlpumpe und schlämmt mittels eines Wasserstrahls aus der Spritzflasche den Niederschlag vom Boden des Tiegels auf und filtriert weiter, nachdem man die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe wieder hergestellt hat.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse:
A. In Abwesenheit von Alkalisalzen.

Nr.	Angewendet $SbOK.C_4O_6H_4.{}^1/_2\,H_2O$ g	Gewogen $[SbS_4][Cren_3].2\,H_2O$ g	Gefunden % Sb	Theoretischer Wert % Sb
1	0,1000	0,1556	36,55	36,48
2	0,1000	0,1555	36,53	„
3	0,1000	0,1554	36,51	„
4	0,1100	0,1710	36,52	„
5	0,1000	0,1557	36,58	„
6	0,1000	0,1553	36,49	„
7	0,1000	0,1553	36,49	„
8	0,1100	0,1709	36,50	„
9	0,1000	0,1551	36,44	„
10	0,1000	0,1552	36,46	„
11	0,1000	0,1552	36,46	„
12	0,1100	0,1708	36,48	„
13	0,1000	0,1554	36,51	„
14	0,1000	0,1557	36,58	„
15	0,0500	0,0777	36,51	„
16	0,0500	0,0778	36,56	„
17	0,0824	0,1279	36,47	„
18	0,0556	0,0866	36,59	„
19	0,1400	0,2169	36,40	„
20	0,0500	0,0775	36,41	„
21	0,0500	0,0776	36,46	„
22	0,0500	0,0778	36,56	„

Der gesamte Niederschlag wird dann mit Hilfe einer schwach ammoniakalischen Wasserlösung in den Tiegel gebracht, 5—6mal mit derselben Waschflüssigkeit gewaschen, wobei jedesmal der Niederschlag vom Boden des Tiegels, wie oben angegeben, aufgeschlämmt wird, um ein gutes Auswaschen zu erzielen. Sodann wird 5—6mal mit Alkohol und 5—6mal mit Äther den Tiegelwänden entlang nachgewaschen, 15—20 min im Vakuumexsiccator getrocknet und anschließend gewogen.

Aus dem Gewicht des gewogenen Niederschlags ($[SbS_4]\,[Cren_3]\,.\,2\,H_2O$) läßt sich der Antimongehalt leicht nach der Formel:

$$Sb\,\% = \frac{F\,.\,a\,.\,100}{e}$$

berechnen, in der a die Auswage, e die Einwage und F = 0,23494 (log $\overline{1}$,37095) ist.

Der Niederschlag verändert sich weder in reiner Luft noch im Vakuum.

Auf diese Weise haben wir das Antimon in Brechweinstein

$$(SbO\,.\,K\,.\,C_4O_6H_4\,.\,{}^1/_2\,H_2O)$$

pro analysi bestimmt.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse:
B. In Gegenwart von Alkalisalzen.

Nr.	Alkalisalze g	Angewendet $SbOK.C_4O_6H_4.{}^1/_2H_2O$ g	Alkohol %	Gewogen $[SbS_4][Cren_3].2H_2O$ g	Gefunden % Sb	Theoretischer Wert % Sb
1	4 Seignettesalz	0,0669	15	0,1038	36,45	36,48
2	4 „	0,0546	10	0,0844	36,32	„
3	4 „	0,0650	10	0,1005	36,33	„
4	5 „	0,0752	20	0,1169	36,52	„
5	7 KCl	0,0641	15	0,0991	36,32	„
6	4 „	0,0650	15	0,1010	36,51	„
7	5 „	0,0532	15	0,0825	36,43	„
8	5 Na_2SO_4	0,0615	15	0,0960	36,48	„
9	4 „	0,0502	15	0,0778	36,41	„
10	6 NaCl	0,1103	15	0,1712	36,46	„

Die Ergebnisse der Beleganalysen beweisen die Genauigkeit unserer Methode.

Der Vorteil unserer Methode zur Bestimmung des Antimons gegenüber der klassischen als Sulfid besteht hauptsächlich in ihrer raschen Ausführbarkeit sowie in ihrer großen Genauigkeit.

Da ja die Verbindung $[SbS_4]\,[Cr\,en_3]\,.\,2\,H_2O$ nur 37,37 Sb% enthält gegenüber 71,68 Sb% in dem Sulfid Sb_2S_3, erhöht der sehr günstige Umrechnungsfaktor die Empfindlichkeit unserer Methode sehr und ermöglicht dadurch auch die genaue Bestimmung von ganz kleinen Antimonmengen.

Das „Chromienchlorid" ($[Cr\,en_3]Cl_3\,.\,3{}^1/_2\,H_2O$), das als Reagens von uns benutzt wird, ist leicht nach P. Pfeiffer[1]) darzustellen.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 4277 (1904).

8 *g* bei 100° getrockneter Chromalaun werden mit 6 *g* Äthylendiaminhydrat in einem mit längerem Glasrohr (Luftkühler) versehenen Kölbchen auf einem Wasserbad erhitzt. Nach einigen Stunden bildet sich eine gelbe bis rote Masse, die, mit wenig Wasser verrieben, einen Brei gibt. Das entstandene gelbe Luteosalz geht dabei in Lösung und ein rotes krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver ($[Cr_4(OH)_6\,en_6]\,(SO_4)_3$) bleibt zurück. Die filtrierte gelbe Lösung wird mit Ammoniumchlorid versetzt, wodurch das Reagens „Chromienchlorid" ($[Cr\,en_3]Cl_3 . 3^1/_2 H_2O$) als ein gelbes Pulver ausgeschieden wird. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig warmem Wasser erhält man das Reagens in reinem Zustand.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kupfers.

Von

J. Dick.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Bukarest.

[Eingegangen am 5. November 1937.]

Urotropinamine können nach unseren Beobachtungen zur Bestimmung verschiedener Elemente dienen.

Vor allem eignet sich das Urotropinbenzoat-Komplexsalz des Kupfers zur Bestimmung des letzteren. Diese Verbindung wurde vor einigen Jahren beschrieben[1]) und durch Fällen einer heißen salpetersauren Kupfernitratlösung in Anwesenheit von Urotropin mittels Magnesiumbenzoats dargestellt; sie ist lichtblau gefärbt und hat die Zusammensetzung $Cu_3(C_6H_5COO)_6 . Urtp.$

Um diese Amine zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kupfers benutzen zu können, stellten wir vor allem Versuche über ihre Beständigkeit, Löslichkeitsverhältnisse, Fällungsbedingungen usw. an.

Wir fällten z. B. Kupfersalzlösungen in der Kälte mit einem Überschuß einer Ammoniumbenzoat-Hexamethylentetraminlösung. Das Kupfer fiel sofort als ein lichtblau gefärbter, krystallinischer Niederschlag quantitativ aus. Der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene und auf einer Tonplatte im Vakuum getrocknete Niederschlag hatte in allen Fällen die Zusammensetzung: $Cu_3(C_6H_5COO)_6 . Urtp.$, wie die nachstehenden Beleganalysen der Tabelle I (S. 261) erkennen lassen.

Der Niederschlag ist luftbeständig, völlig unlöslich in einer Ammoniumbenzoat-Hexamethylentetramin enthaltenden wäßrigen Lösung wie auch in Alkohol und Äther. In Anwesenheit von Ammoniumsalzen ist der Niederschlag ebenfalls unlöslich.

---

[1]) Raluca Ripan, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **6**, 286 (1931).

Tabelle I.
Beleganalysen.

Einwage	Erhalten $\left[Cu\ Py_2\ (SCN)_2\right]$ [1].	Gefunden Cu	Berechnet für $Cu_3(C_6H_5COO)_6$. Urtp. Cu
g	*g*	%	%
0,1648	0,1576	18,00	18,04
0,1988	0,1896	17,94	„
0,2361	Gemessen: 11,6 *ccm* Stickstoff; t = 21°; H — b = 716 *mm*. Gefunden: N = 5,37%; berechnet: N = 5,29%.		

Auf Grund dieser Eigenschaften arbeiteten wir ein Verfahren aus, nach dem das Kupfer als $Cu_3(C_6H_5COO)_6$. Urtp. gefällt, geglüht und als CuO gewogen wird.

Sind nur kleine Mengen Kupfer vorhanden, so kann der Niederschlag als solcher [$Cu_3(C_6H_5COO)_6$. Urtp.] gewogen werden. In letzterem Fall benutzen wir unser Schnellverfahren, das in dem Auswaschen des in einen Porzellanfiltertiegel (Gooch-, Neubauertiegel) gebrachten Niederschlages mit Alkohol und anschließend mit Äther und dann im Trocknen im luftleeren Raum besteht. Die Vorteile einer direkten Wägung des Niederschlages brauchen wohl nicht näher erörtert zu werden. Diese Methodik wurde übrigens auch von anderer Seite geprüft und angewendet[2]).

Analysenvorschrift.

Man versetzt die nach Belieben verdünnte, 50—200 *ccm* betragende Kupfersalzlösung in der Kälte mit einem Überschuß einer Lösung, die Ammoniumbenzoat und Hexamethylentetramin zu gleichen Teilen enthält. Für 0,1 *g* Cu löst man etwa 0,5—1 *g* Ammoniumbenzoat und ebensoviel Hexamethylentetramin in etwa 20 *ccm* Wasser auf und fällt das Kupfer unter beständigem Umrühren. Nach einigen Minuten gießt man durch ein Filter ab, bringt den Niederschlag mittels Waschwassers, das 0,3 *g* Ammoniumbenzoat und 0,3 *g* Hexamethylentetramin auf 1 *l* Wasser enthält, aufs Filter, wäscht mit demselben Waschwasser öfters und schließlich einmal mit destilliertem Wasser nach, trocknet, glüht 10 min hindurch über der Flamme des Bunsenbrenners und wägt das Kupferoxyd.

Die folgenden Beleganalysen der Tabelle II (S. 262) lassen uns hoffen, daß das Verfahren gute Dienste leisten wird, zumal sie genau und übereinstimmend sind. Dabei kann sofort filtriert, leicht gewaschen und in beliebiger Verdünnung gearbeitet werden; das Glühen erfordert nur 10 min. Ammoniumsalze verhindern die Fällung nicht.

[1]) G. Spacu und J. Dick, diese Ztschrft. **71**, 185 (1927). — [2]) A. A. Wassiljew und A. K. Sinkowskaja, diese Ztschrft. **89**, 262 (1932).

Tabelle II.

Beleganalysen.

Nr.	Angewendet $CuSO_4 . 5\,H_2O$ g	Gewogen CuO g	Gefunden Cu %	Berechnet Cu %
1	0,3210	0,1024	25,48	25,46
2	0,3289	0,1049	25,48	„
3	0,1409	0,0448	25,40	„
4	0,1870	0,0594	25,38	„
5	0,2281	0,0726	25,43	„
6	0,1658	0,0527	25,39	„
7	0,1346	0,0429	25,46	„
8	0,3244	0,1031	25,39	„
9	0,2422	0,0774	25,53	„
10	0,2630	0,0836	25,40	„
11	0,0794	0,0253	25,46	„
12	0,0270	0,0086	25,45	„
13	0,0293	0,0093	25,36	„
14	0,0556	0,0178	25,58	„

Sind nur kleine Mengen Kupfer vorhanden, so kann der Niederschlag als solcher [$Cu_3(C_6H_5COO)_6$. Urtp.] gewogen werden. In diesem Fall wird der Niederschlag unter geringem Saugen in einen Porzellanfiltertiegel (Gooch-, Neubauertiegel) gebracht, mit demselben Waschwasser wie oben beschrieben und einmal mit destilliertem Wasser gewaschen. Dann wird 4—5mal mit je einigen Kubikzentimetern 95%igem Alkohol und schließlich ebensooft mit reinem Äther gut ausgewaschen[1]), der Äther wird hierauf in 10 min in einem Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur verflüchtigt. Nun werden die Außenwände des Tiegels mit einem faserfreien leinenen Tuch abgetrocknet, sodann wird gewogen und das Resultat berechnet nach der Formel:

$$Cu\ \% = \frac{a \,.\, F \,.\, 100}{S},$$

in der a die Auswage an $Cu_3(C_6H_5COO)_6$. Urtp. und F = 0,1804 (log 25624) ist. Einige Beleganalysen sind in der Tabelle III (S. 263) aufgeführt.

Größere Mengen des Niederschlages verstopfen allerdings den Filtertiegel. Auch bei einer mittleren Probe ist es daher vorteilhafter, den Niederschlag in CuO zu überführen.

[1]) Man wäscht mit dem Alkohol und Äther stets entlang der inneren Tiegelwand, um die letzten Spuren des Wassers und nachher des Äthers zu entfernen.

Tabelle III.
Beleganalysen.

Nr.	Angewendet $CuSO_4 . 5\,H_2O$ g	Gewogen $Cu_3(C_6H_5COO)_6$. Urtp. g	Gefunden Cu %	Berechnet Cu %
1	0,0648	0,0913	25,42	25,46
2	0,0144	0,0204	25,56	„
3	0,0058	0,0081	25,19	„

Die Anwesenheit von Ammoniumsalzen beeinflußt die Ergebnisse nicht. Auch kann die Fällung in schwach saurer Lösung vorgenommen werden; in diesem Fall fügt man etwas mehr Hexamethylentetramin hinzu. Anwendbar ist das Verfahren in Anwesenheit von Alkalien, Magnesium, Erdalkalien, Kobalt, Nickel, Mangan, Cadmium, Silber, wie auch — unter gewissen Bedingungen — von Blei-Ionen. Versuche zur Trennung des Kupfers von Blei nach diesem Verfahren sind zur Zeit in Arbeit.

Die Reagenzien: Ammoniumbenzoat und Hexamethylentetramin sollen stets in reinster Form angewendet werden.

Neues Verfahren zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff für den Analysengang.

Von

D. Dr. **Luca Palasciano**, Bologna.

[Eingegangen am 11. November 1937.]

Durch eine chemische Reaktion, deren Mechanismus noch nicht ganz geklärt ist, erhält man Schwefelwasserstoff, wenn man eine Mischung von 25 Teilen Paraffin, 25 Teilen Kieselgur + Asbest und 50 Teilen Schwefel erwärmt; die Reaktion erfolgt schon bei der Schmelztemperatur des Paraffins, d. h. bei ungefähr 60°.

Zur Durchführung dieser Reaktion wurde ein kleiner Apparat entwickelt, der zu jeder Zeit und schnell Schwefelwasserstoff entwickeln kann.

Der Apparat, den wir kurz beschreiben und der schematisch in der Abb. 35 (S. 264) gezeigt wird, ist sehr einfach und besteht aus folgenden Teilen:

Einem Rundkolben (A) aus schwer schmelzbarem Glase (Jenaer Geräteglas oder Pyrexglas), dessen Inhalt 200 *ccm* beträgt und der zur leichten Reinigung einen weiten kurzen Hals besitzt; zwei Glasröhren

(B und B_1) von 7 *mm* ∅, die rechtwinklig gebogen sind und durch einen Gummischlauch zusammengehalten werden. Das Rohr B_1 hat eine oder zwei kugelförmige Erweiterungen, um das Überdestillieren von Schwefel und Paraffin zu verhindern. Das zweite Rohr führt in ein weites Reagensglas (C), das ein Seitenrohr besitzt, ähnlich wie bei einer Saugflasche. Weiter wird ein kleines rechtwinkliges Rohr (D) benötigt, das durch Gummi mit dem Seitenrohr des Reagensglases verbunden ist und das in die zu fällende Lösung führt.

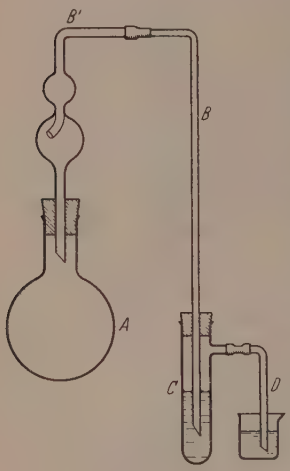


Abb. 35.

Das weite Reagensglas hat eine dreifache Bedeutung: Es soll verhüten, daß durch zu starkes Erhitzen die halbflüssige Masse des Kolbens in die zu fällende Lösung eintritt. Es soll das Waschen des Gases ermöglichen; in diesem Fall füllt man es halb voll mit Wasser. Hauptsächlich erfüllt es aber den Zweck, ein etwaiges Aufsteigen der zu behandelnden Metallsalzlösung in den Kolben zu verhindern. Dieses könnte sehr leicht geschehen, wenn man die Flamme entfernt und dabei das Gaseinleitungsrohr in der Lösung beläßt. Ist aber das Reagensglas vorgeschaltet, so gelangt die Lösung in dieses und nicht in den Kolben.

Die Gummiverbindungen ermöglichen das leichte Auseinandernehmen des Apparates.

Das Modell hat einzig den Zweck, jeden Analytiker in einem größeren Laboratorium mit einem Schwefelwasserstoffentwickler zu versorgen, der schnell bei der Hand und in jeder Minute verwendungsbereit ist, um Schwefelwasserstoff zu liefern. Er nimmt keinen Platz weg, da man ihn an einem gewöhnlichen Stativ mittels Klemme befestigen kann.

Die Gasentwicklung kann man bequem mit der Temperatur der Heizflamme regulieren.

Das Gas kann man ohne weiteres für qualitative Untersuchungen direkt verwenden, während man es für quantitative Untersuchungen noch reinigen kann, indem man es durch eine dafür geeignete Lösung streichen läßt.

Anmerkung: Eine Sonderanwendung dieser Methodik wird demnächst von P. H. Prausnitz, Jena, in der Zeitschrift „Angewandte Chemie" beschrieben.

Ein Apparat zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Carbonaten und in kohlensäurehaltigen Mineralwassern.

Von

R. Fresenius und F. Neumüller.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

[Eingegangen am 1. November 1937.]

Die Apparatur zur Bestimmung der Kohlensäure, die C. Remigius Fresenius[1]) entwickelt hat, ist bis zum heutigen Tag vielfach in Gebrauch. Mit geringen Änderungen hat z. B. A. Classen[2]) die Apparatur in seinen verschiedenen Lehr- und Handbüchern empfohlen. Auch in unserem Laboratorium wird diese Apparatur heute noch benutzt. Gegen ihre Verwendbarkeit spricht lediglich der Umstand, daß der Apparat sehr viel Platz beansprucht und nicht immer gleich dicht schließt, wenn man ihn zusammengesetzt hat. Das Aufsuchen der Undichtigkeit und das Abstellen dieses Übelstandes verlangt oft erhebliche Zeit. Der eine von uns (Neumüller) hat nun eine Apparatur entwickelt, die sich beim Gebrauch in unserem Laboratorium bestens bewährt hat.

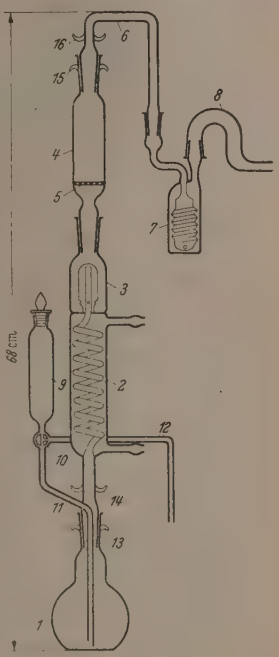


Abb. 36.

Der Apparat (Abb. 36) besteht aus einem Kolben (1) von 250 *ccm* Inhalt, auf dem mittels Normalschliffs der Schlangenkühler (2) sitzt, dessen Kühlrohr in die zu $^1/_3$ mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschvorlage (3) führt. Auf dieser sitzt mit Hilfe eines weiteren Normalschliffs das Trockenrohr (4), das mit einer Schicht Kupfersulfat-Bimsstein und im übrigen mit Calciumchlorid beschickt ist. Gehalten wird die Füllung des Trockenrohres (4) durch die durchlochte Glasplatte (5). Ein Ableitungsrohr (6) mit zwei Schliffstopfen stellt die Verbindung des Trockenrohres (4) mit dem vorher gefüllten und gewogenen Kaliapparat (7) her, von dem ein aufgesetztes mit Calciumchlorid beschicktes Ableitungsrohr (8) zur Saugpumpe führt.

[1]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse I, 6. Aufl., S. 449 (1873). — [2]) Handbuch der analytischen Chemie II, Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 84 (1912).

Die Zugabe von Salzsäure zum Zersetzen der Carbonate erfolgt aus dem kleinen Vorratsbehälter (9), aus dem durch einen Zweiwegehahn (10) bei geeigneter Hahnstellung die Salzsäure in den Kolben (1) fließt. Nach Zugabe der Salzsäure verbindet man durch Drehung des Hahnes (10) das Rohr (11) mit dem Rohr (12), das zu einer Waschflasche mit Kalilauge oder zu einem Trockenturm mit Natronkalk führt, so daß auf diesem Wege von Kohlendioxyd befreite Luft in den Kolben (1) gelangt. Ein Teil der Schliffe wird durch Spiralen geschützt, die an den Häkchen 13—14 und 15—16 angebracht werden. Der Kühler (2) wird von der Klammer eines Stativs gehalten, während der Kaliapparat (7) auf einem Brettchen steht, das auf einen Ring desselben Stativs gelegt ist. Der Übersichtlichkeit halber ist das Stativ in der Abbildung fortgelassen worden, ebenso der Brenner unter dem Kolben (1), der auf einem Drahtnetz steht, das auf einem Ring des Stativs liegt. Die Gesamthöhe des Apparates vom Boden des Kolbens (1) bis zu dem waagerechten Teil des Ableitungsrohres (6) beträgt 68 *cm*. Die Schliffe sind sämtlich genormt.

Die Benutzung des Apparates gestaltet sich folgendermaßen:

Man verbindet den mit einer gewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz und etwa 150 *ccm* CO_2-freiem destillierten Wasser beschickten Kolben (1) mit dem Kühler (2) und füllt den Salzsäurebehälter (9) mit verdünnter Salzsäure (1 Teil Salzsäure auf 2 Teile Wasser). Nachdem man sich davon überzeugt hat, daß die Apparatur schließt, saugt man 1 min lang kohlendioxydfreie Luft durch den Apparat, verbindet dann durch Drehung des Hahnes (10) den Salzsäurebehälter (9) mit dem Kolben (1) und läßt die Salzsäure langsam zufließen. Die Carbonate im Kolben (1) werden zersetzt, das Kohlendioxyd entweicht durch die Teile 2, 3, 4, 5 und 6 der Apparatur und wird in dem Kaliapparat (7) aufgefangen, während der Wasserdampf in dem Schlangenkühler (2) kondensiert wird. Man verdünnt gegebenenfalls weiter mit CO_2-freiem Wasser, das man auf dem gleichen Wege zugibt wie die Salzsäure, und erhitzt den Kolben (1) in geeigneter Weise 20—30 min bei gleichzeitigem vorsichtigen Durchsaugen von kohlendioxydfreier Luft. Nachdem man nochmals 20—30 min lang kohlendioxydfreie Luft hindurchgesaugt hat, kann man den Versuch unterbrechen und den Kaliapparat in den Waagekasten stellen, um ihn nach der üblichen Zeit zur Wägung zu bringen.

Wir haben auf diese Weise eine größere Anzahl von CO_2-Bestimmungen und zugleich Parallelbestimmungen mit dem bisher benutzten Apparat von C. Remigius Fresenius durchgeführt und dabei so gute Übereinstimmung erzielt, daß wir den neuen Apparat jetzt allgemein in unserem Laboratorium verwenden wollen.

Da dieser nur wenig Platz beansprucht und durch Verwendung der gutschließenden Glasschliffe schnell gebrauchsfertig ist, bietet er gegenüber dem bisherigen Apparat erhebliche Vorteile. Die Herstellung des Apparates hat die Firma M. W. Herbig, Darmstadt, Schloßgartenstr. 5, übernommen. Musterschutz ist angemeldet.

Zur Bestimmung der Zinnauflage von Weißblechen.

Von

F. Peter.

[Eingegangen am 1. Dezember 1937.]

Vor kurzem hat M. Straumanis[1]) über die Methoden berichtet, die zur Zinnbestimmung in Weißblech dienen können. Bei seiner Arbeit hat er auf eine Veröffentlichung von mir[2]), die bereits 8 Jahre zurückliegt, nicht Bezug genommen. Ich erlaube mir daher, darauf hinzuweisen, daß ich damals folgende Arbeitsweise empfohlen habe:

Das aus der Weißblechtafel herausgeschnittene Blech von $100 \times 200\,mm$ wird mit Alkohol gereinigt, getrocknet und gewogen. Danach wird es so zusammengerollt, daß die Flächen nirgends aufeinander zu liegen kommen, da sonst Teile von der Zinnauflage nicht gelöst werden. Das gewogene Blechstück bringt man nun in Salzsäure (D 1,08) von etwa 90° C und läßt die Reaktion so lange vor sich gehen, bis das gesamte Zinn (bei feuerverzinnten Weißblechen also auch die Zwischenschicht) in Lösung gegangen ist und das Eisen bereits angegriffen wird. Nun spült man das Blech mit Wasser, hernach mit Alkohol ab und entzündet den am Blech anhaftenden Alkohol. Nach Aufbewahrung in einem Exsiccator wird das Blech zurückgewogen. Der Gewichtsunterschied bedeutet Zinn und Eisen. Die erhaltene Lösung wird mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Maß aufgefüllt und in einem Teil davon das Eisen nach Zimmermann-Reinhardt[3]) bestimmt. Um die Verunreinigungen des Stahles zu erfassen, werden der in Lösung gegangenen Eisenmenge 0,4% zugezählt. Das festgestellte Gewicht wird nun von der Summe Zinn und Eisen abgezogen, so daß man die reine Zinnmenge erhält.

Durch dieses Verfahren wird ermöglicht, gleichzeitig mit der Feststellung der Zinnauflage deren gleichmäßige Verteilung auf der Blechoberfläche zu prüfen, wenn man von jedem zur Untersuchung kommenden Blech zwei Blechstreifen in angegebener Größe von verschiedenen Stellen zur Analyse verwendet.

---

[1]) Diese Ztschrft. **110**, 411 (1937). — [2]) Chem. Ztg. **53**, 438 (1929). — [3]) Stahl u. Eisen **4**, 709 (1884); Chem. Ztg. **13**, 323 (1889); vergl. diese Ztschrft. **36**, 794 (1897).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. H. Brückner. W. M. Hartmann.

Literatur. R. Kremann, Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Mitbearbeitet von M. Pestemer. 228 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1937. Preis geb. RM. 18.—.

Der Band 41 der von R. E. Liesegang herausgegebenen wissenschaftlichen Forschungsberichte behandelt die Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, ein Thema, das für jeden Chemiker, besonders aber für den Organiker, von großem Interesse sein muß. Da die Vertiefung unserer Kenntnisse über den Aufbau der Moleküle zu einer Reihe neuer zur Konstitutionsermittlung verwendbarer Methoden geführt hat, füllt das Buch eine Lücke aus, zumal das grundlegende Werk von S. Smiles und E. Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften, vor mehr als 20 Jahren erschienen ist.

Nach einer Einleitung über die verschiedenen physikalischen Eigenschaften folgt ein Abschnitt über den Aufbau der Moleküle aus den Atomen, die dabei wirksamen Kräfte und die Zerlegung der Eigenschaftswerte von Molekülen in Atom- bezw. Bindungskonstanten. Es schließen sich dann Kapitel an über die Additivität des Molvolumens von Flüssigkeiten bei verschiedener Betrachtungsweise und seine Beziehungen zu anderen Eigenschaften, über die Lage, Verteilung und das Verhalten der Atome nach erfolgter Verbindungsbildung im Molekül, über die Additivität der Bildungs-, Bindungs- und Verbrennungswärmen und das innermolekulare Potential, über die elektrischen Polarisationserscheinungen und das Dipolmoment, über die Molrefraktion, ihre Additivität und ihren Zusammenhang mit der Konstitution sowie anderen Eigenschaften, über die Dispersion, über die Anisotropie der Polarisierbarkeit und die durch sie bedingten Erscheinungen der Depolarisation der Streustrahlung und der elektrischen Doppelbrechung, des Kerreffektes, die Lichtabsorption und -emission im Sichtbaren und Ultraviolett durch Valenzelektronen, die Wechselwirkung zwischen Licht- und Molekülschwingungen im Ultrarot- und Ramanspektrum, das bleibende optische Drehungsvermögen, bezw. die optische Aktivität, die magnetischen Eigenschaften und ihren Zusammenhang mit der Konstitution, den Zusammenhang von Dissoziationskonstante und Konstitution, die Additivität des Siedepunktes, ihre Ableitung aus dem kritischen Koeffizienten und ihren Zusammenhang mit der Additivität der Verdampfungswärme sowie der Kohäsion und über weitere mit Kohäsionskräften zusammenhängende Eigenschaften. Den Abschluß bildet ein Verzeichnis der chemischen Substanzen, von denen Zahlenwerte physikalischer Eigenschaften angegeben sind. Dazu kommt natürlich ein Sachverzeichnis

Da Kremann zwei Jahrzehnte hindurch regelmäßig wiederkehrende Vorlesungen über die Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution gehalten, sich also eingehend mit diesem Thema befaßt hat, war gerade er in der Lage, dieses Buch zu schreiben. Es ist sein letztes Vermächtnis an die chemische Wissenschaft. Wenige Wochen nach dem Erscheinen des Buches hat ihn der unerbittliche Tod zu früh hinweggerafft.

W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. 231 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1937. Preis geb. RM. 21.—.

Die vorliegende Monographie, die als Band 2 der von K. F. Bonhoeffer und H. Mark herausgegebenen Sammlung „Die chemische Reaktion" erschienen ist, führt in ein Gebiet ein, das erst in den letzten Jahren erschlossen worden ist, das der Diffusion und der Umsetzung in festen Stoffen. Einleitend werden die Grundlagen der Diffusion behandelt, hierauf die Fehlordnungserscheinungen in Krystallen, die Diffussionsvorgänge in festen Phasen, die Anlaufvorgänge, sowie anschliessend ziemlich kurz die allgemeinen Reaktionen im festen Zustand. Da eine zusammenfassende Darstellung des behandelten Gebietes bisher noch nicht vorliegt, ist das Erscheinen des Jostschen Buches sehr zu begrüßen.

M. Haitinger, Die Fluorescenzanalyse in der Mikrochemie. 192 Seiten. Verlag von Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1937. Preis geh. RM. 8.—.

In dem Verlag von Emil Haim & Co. ist schon eine Reihe von Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie erschienen. Zu diesen tritt jetzt eine neue Schrift, die die Fluorescenzanalyse in der Mikrochemie behandelt. Die Luminescenzanalyse ist zuerst von P. W. Danckwortt in einer Monographie behandelt worden, die bereits in dritter Auflage vorliegt und über die an dieser Stelle[1]) berichtet worden ist. Wenn sich M. Haitinger trotzdem dazu entschlossen hat, seine großen Erfahrungen auf diesem Gebiet ebenfalls in Buchform niederzulegen, so ist dies dadurch gerechtfertigt, daß das behandelte Gebiet noch in der Entwicklung begriffen ist, und daß es zweckmäßig ist, es auch einmal von einem anderen Standpunkt aus zu betrachten. M. Haitinger macht damit den Versuch, die Fluorescenz als Hilfsmittel rein wissenschaftlicher Forschung zu behandeln, und beschränkt sich dabei auf ihre Anwendung in der Mikrochemie. Nach einer kurzen Einleitung bespricht der Verfasser die Lichtquellen und Filter, die Methode der Fluorescenzanalyse, die Fluorescenzmikroskopie, die Fluorometrie und in einem besonders wichtigen, großen Abschnitte die Anwendung der Fluorescenzanalyse bei chemischen Untersuchungen. Gerade dieses Kapitel wird für die Leser unserer Zeitschrift von besonderem Interesse sein. Behandelt werden sowohl mikrochemische Nachweismethoden für anorganische Verbindungen, die Anwendung der Fluorescenzanalyse in der Mineralogie, die Fluorescenz-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. 76, 281 (1929); 79, 135 (1930); 98, 37 (1934).

erscheinungen an organischen Substanzen, als auch die mikrochemischen Methoden zum Nachweis organischer Verbindungen und die Anwendung der Fluorescenzanalyse in der Pharmakognosie, in der Lebensmittelchemie und in der Technik. Kurze Abschnitte über Reinheitsprüfung, Erfassungsgrenzen und Mikroreaktionen in der tierischen und pflanzlichen Zelle beschließen die Schrift, die, was besonders wertvoll ist, zahlreiche, sorgfältig ausgesuchte Literaturangaben enthält. Sach- und Namenverzeichnis erleichtern die Benutzung des Buches wesentlich.

Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. 267 Seiten. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1937. Preis brosch. RM. 3.60.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie, dem Organ des Vereins Deutscher Chemiker, erscheint seit etwa 10 Jahren unter dem Titel „Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium" eine Reihe von zusammenfassenden Aufsätzen, aus denen nun W. Foerst einige in den beiden letzten Jahren erschienene Aufsätze ausgewählt und als selbständige Druckschrift herausgegeben hat, die folgende Gebiete behandeln: Röntgenographie. — Ultraschall. — Organische und anorganische Chromatographie. — Ramaneffekt. — Dielektrische Verlustemessung. — Emissionsspektralanalyse. — Polarographie. — Lichtelektrische Spektrophotometrie. — Colorimetrie mit kolloiden Lösungen.

Die Namen der Verfasser dieser Arbeiten: R. Brill und F. Halle, G. Schmid, G. Hesse, G. M. Schwab und K. Jockers, G. M. Schwab und G. Dattler, A. Dadieu, L. Rohde, P. Wulff und H. Schwindt, G. Scheibe und A. Rivas, E. Badum und K. Leilich, A. Winkel und G. Proske, G. Massen, G. Kortüm, R. Juza und R. Langheim bieten die beste Gewähr für eine sachkundige, dem heutigen Stand der Wissenschaft entsprechende Schilderung.

Durch die Zusammenfassung zu einem selbständigen Band werden diese Arbeiten, die einen guten Überblick über die behandelten Gebiete geben, erfahrungsgemäß Interesse erwecken, und zwar vor allem bei denjenigen Fachgenossen, die vielleicht den einen oder anderen Aufsatz im Drange der Tagesarbeit übersehen haben oder beim Erscheinen nicht zum Lesen gekommen sind.

Actualités Scientifiques et Industrielles. Erich Heymann, The Colloidal State. Nr. 396. III. The Sol-Gel Transformation. 68 Seiten. Verlag von Hermann & Cie., Paris 1936. Preis Fr. 15.—.

In der des öfteren erwähnten französischen Sammlung[1]) ist in englischer Sprache eine Studie über Sol-Gel-Umwandlung erschienen, auf die hier hingewiesen wird. Sie bildet einen Teil der von F. G. Donnan herausgegebenen Monographien über den kolloidalen Zustand.

R. Fresenius.

Über die Allgegenwartskonzentration der chemischen Elemente hat Ida Noddack[2]) in einem Vortrag berichtet. Aus einer großen Anzahl

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **110**, 421, 424 (1937); **111**, 35 (1937). — [2]) Angew. Chem. **49**, 533 (1936).

von Mineralanalysen konnte geschlossen werden, daß alle chemischen Elemente in allen Mineralien der Erdoberfläche enthalten sind und daß nur die Konzentrationen der einzelnen Elemente in den verschiedenen Mineralien recht verschieden sind. Diese „Allgegenwart" wurde für einige wenige Elemente auch von anderen Forschern nachgewiesen, für radioaktive Elemente war sie schon lange bekannt. Die Ursache der Allgegenwart der Elemente ist in der Bildungsweise der Mineralien und damit in der Art der Entstehung und Abkühlung der Erdoberfläche zu suchen. Die Tatsache der Allgegenwart der Elemente gestattet umgekehrt, Schlüsse auf die Vorgänge bei der Bildung der Erdrinde zu ziehen. Es wird dann gezeigt, welche Bedeutung die Allgegenwart und die Allgegenwartskonzentrationen der Elemente in theoretischer und praktischer Beziehung haben. Die Tatsache der Allgegenwart der Elemente verlangt, daß bei der Wiedergabe chemischer Analysen stets angeführt wird, bis zu welcher Konzentration auf ein Element hin geprüft wurde, das man bisher einfach als „nicht vorhanden" angab. Sie verlangt weiter, daß man bei Reinheitsforderungen von Chemikalien, sowohl Elementen wie Verbindungen, keine unvernünftigen Forderungen stellt, denn bei der Verarbeitung von Mineralien gehen alle darin enthaltenen Elemente zu einem gewissen Bruchteil in die aus den Mineralien gewonnenen Produkte über. Alle Anreicherungsverfahren und Reinigungsmethoden, ebenso alle Analysenmethoden, müssen auf ihre Leistungsfähigkeit hin geprüft werden. H. Brückner.

Eine objektive Untersuchung der Allisonschen magneto-optischen Analysenmethode[1]) haben M. A. Jeppesen und R. M. Bell[2]) im Laufe eines Jahres mit 150 Beobachtern und etwa 4000 Ablesungen vorgenommen. Das Ergebnis war folgendes: Minima treten tatsächlich auf. Einzelne davon stimmen mit den Angaben von Allison überein. Die meisten Minima lassen sich durch eine Anwendung der Wahrscheinlichkeitsgesetze als zufällige Verteilungen erklären. Einige der mit früheren Angaben übereinstimmenden Minima ergeben sich auch mit falschen Lösungen oder leeren Zellen, bezw. kurzgeschlossenen Spulen, so daß sie nicht von den Lösungen in den Zellen abhängen. Die Minima können psychologischen oder physiologischen Ursprungs oder eine Funktion des elektrischen Kreises sein.

T. R. Ball[3]) kommt ebenfalls bei einer Nachprüfung dieser Erscheinung durch neutrale Beobachter zu der Folgerung, daß keine bloß zufälligen Verteilungen vorliegen und daß die Lage der Minima eine Funktion der in der Zelle enthaltenen Lösung ist. Der Verfasser hält daher die Zuverlässigkeit der Allisonschen Methode für erwiesen.

H. Brückner.

Untersuchungen über die analytische Anwendungsmöglichkeit des 5-Methyl-8-oxychinolins haben C. E. Gietz und A. Sa[4]) veröffentlicht.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 35 (1933); **95**, 58 (1933). — [2]) Physic. Rev. [2] **47**, 546 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3411 (1935). — [3]) Physic. Rev. [2] **47**, 548 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3411 (1935). — [4]) An. Asoc. quim. argent. **23**, 45 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4767 (1936).

Die Ergebnisse sind in der Originalarbeit in Tabellen zusammengestellt enthalten. Am empfindlichsten ist danach das Reagens in essigsaurer Lösung bei Ferri-, Palladium- und Molybdat-Ionen, indem noch bei einer Konzentration von 1:1000000 ein Niederschlag erhalten wurde. Ferner wurden die Reaktionen der Kuppelungsprodukte von diazotiertem o-, m- und p-Nitranilin und von Oxin mit verschiedenen Ionen untersucht, wobei die Bildung stabiler „Chelate" erhalten wurde.

H. Brückner.

Körperfarbenmessungen mit dem Leukometer als einem Hilfsmittel der Stoffprüfung hat E. Witte[1]) durchgeführt. Dieses Gerät ist in einem staubdicht abgeschlossenen Gehäuse untergebracht, dessen Aufsicht und Längsschnitt die Form eines gleichschenkligen rechtwinkligen Dreiecks hat. Für Buntmessungen wird am Okular die übliche Revolverscheibe mit Farbfiltern eingebaut. Im rechten Winkel sitzt ein Lummer-Brodhun-Würfel, die beiden anderen Ecken sind zur Aufnahme der Vergleichsflächen senkrecht zu den Seiten abgeschnitten.

Die eine Vergleichsfläche wird durch eine Baritplatte (Idealweiß = 100), die andere durch den zu prüfenden Stoff gebildet. Beide Vergleichsflächen werden durch die gleiche elektrische Lampe beleuchtet, so daß Stromschwankungen sich auf beide gleichmäßig auswirken und an dem Meßergebnis nichts ändern. Beim Messen erscheint die Baritplatte als ovales Feld, in dessen Mitte die Prüffläche als Kern sichtbar wird, so daß der Vergleich nach allen Seiten gleichmäßig möglich ist.

Als Beleuchtungs- und Betrachtungswinkel sind die von Ostwald als günstigste bezeichneten Werte von 45 bezw. 90^0 gewählt, die in allen Meßstellungen zwangsläufig eingehalten werden. Die Messung erfolgt als Ausgleich der Helligkeiten durch Verschieben der Lampe. Der Weg der Lampe liefert die Meßzahlen. Um das Instrument in handlichen Dimensionen zu halten, mußte diese Lampenbewegung beschränkt werden. Der benötigte Meßbereich von etwa 2—100 Weißgehalt wurde deshalb in zwei Teile zerlegt. An Stelle der starken Lichtschwächung durch den großen Abstand wurde diese für den dunklen Bereich der Grauleiter, d. h. für Prüfstoffe unter 20 Weißgehalt, durch Vorschalten eines neutralgrauen Filters erreicht, das nur etwa 15% des Lichtes durchläßt. Die Umschaltung vom hellen auf den dunklen Bereich erfolgt durch einen besonderen Knopf.

Das Gerät kann ferner für Feinheits- bezw. Oberflächenmessungen herangezogen werden.

Mischungen zweier verschiedenfarbiger Staube ergeben eine Mischfarbe. In dieser setzt sich jede der beiden Ursprungsfarben nach Maßgabe ihrer Oberfläche durch, gleichgültig ob diese durch größere Gewichtsmenge oder durch feinere Vermahlung des einzelnen Bestandteils bedingt ist. Hält man das Gewichtsverhältnis der beiden Mischungsbestandteile und die Korngröße des einen Mischungsbestandteils gleichbleibend, so wird die Mischfarbe ein Maßstab für die Korn- bezw. Oberflächengröße

[1]) Chem. Fabrik 8, 285 (1935).

des anderen Mischungsbestandteils. Dieses ist am besten durch eine Farbmischkurve darzustellen, in der das Gewichtsmengenverhältnis der Staube konstant bleibt, während das Verhältnis der spezifischen Oberflächen sich ändert. H. Brückner.

Maßanalytische Methoden. Für die Herstellung von Natriumcarbonat als Grundsubstanz der „Alkacimetrie" (Alkali- und Acidimetrie) aus Natriumbicarbonat hat J. Stalony-Dobrzański[1]) die Verwendung eines Bades von siedendem Nitrobenzol empfohlen. Die Umwandlung ist bei dieser Temperatur für 0,4 *g* Bicarbonat im Luftstrom nach 100 min, im Vakuum nach 15—30 min beendet.

Bei Untersuchungen über den „Carbonatfehler" in der Acidimetrie haben J. Milobędzki und W. Szczypiński[2]) folgendes festgestellt. Dieser durch einen Carbonatgehalt der Lauge bewirkte Fehler kann nicht nach Ermittlung der Höhe desselben auf rechnerischem Wege beseitigt werden, da er von der Art der Alkalizugabe mitbestimmt wird und ganze Prozente erreichen kann. Als Indikator wurde auch der von Irena Chmielewska[3]) aus Rotkohl isolierte Anthocyanfarbstoff Rubrobrassicin verwendet. Als Rohprodukt mit einem Gehalt von 10,6% Methoxylgruppen zeigte dieser Farbstoff folgende Farbtöne: $p_H = 6$ violett, 7 blau, 8 grün.

Die bei 140° getrocknete wasserfreie Adipinsäure ist nach einer Notiz von A. H. Meyling[4]) für die volumetrische Alkalimetrie als Standardsubstanz gut geeignet. Ihr Schmelzpunkt soll 152—152,1° C betragen.

Die Beständigkeit eingestellter Lösungen von Kaliumrhodanid ist infolge der Einwirkung von Mikroorganismen nach Untersuchungen von J. N. Taran[5]) nur gering. Die Zersetzung wird durch den Zutritt von Luft und Licht beschleunigt. Kaliumrhodanidlösungen müssen daher gut verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt werden.

Die Ergebnisse permanganometrischer Untersuchungen hat J. H. van der Meulen[6]) mitgeteilt. Die Umsetzung von Mangansalz zu Permanganat verläuft in Gegenwart von Pyrophosphat quantitativ. Zu 50 *ccm* der halogenfreien Lösung, deren Mangangehalt zu einer höchstens 0,1 n-Permanganatlösung zu führen vermag, werden in einem 300 *ccm*-Kolben 5 *ccm* Phosphorsäure (D 1,5), 2 *g* Kaliumpersulfat, 5 *g* pyrophosphorsaures Natrium, 10 *ccm* 5 n-Schwefelsäure und 10 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung zugegeben. Nach 5 min langem Erhitzen zum Sieden ist die Oxydation beendet; die Lösung wird mit 50—100 *ccm* kaltem Wasser verdünnt und mit 10 *ccm* n-Kaliumjodidlösung versetzt; durch Titration mit 0,1 n-Thiosulfatlösung wird das freigemachte Jod bestimmt, das ein Maß für den Mangangehalt ist.

[1]) Roczniki Chem. **14**, 1106 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1268 (1936). — [2]) Roczniki Chem. **14**, 1088 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1268(1936). — [3]) Roczniki Chem. **13**, 725 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2606 (1934). — [4]) Journ. South African Chem. Inst. **18**, 23 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 816 (1936). — [5]) Journ. allg. Chem. (russ.) **5** (67), 602 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3681 (1935). — [6]) Chem. Weekbl. **31**, 633 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3682 (1935).

Um alle Fehlermöglichkeiten bei der Einstellung von Permanganatlösungen mit Natriumoxalat auszuschließem, verfährt man nach einer Mitteilung von R. M. Fowler und H. A. Bright[1]) wie folgt: Zu der 25—30° warmen, 5% Schwefelsäure enthaltenden Oxalatlösung werden zunächst nur 90—95% der Permanganatlösung zugegeben, das Ganze wird auf 55—60° erwärmt und daraufhin die Titration beendet, wobei der letzte Kubikzentimeter tropfenweise zugegeben wird.

Die Haltbarkeit eingestellter Lösungen von Oxalsäure und von Natriumoxalat hat S. Ishimaru[2]) nachgeprüft. 0,01 n-Oxalsäurelösung muß in Gegenwart von 100 *ccm* Schwefelsäure/*l* in farblosen oder geschwärzten Flaschen aufbewahrt werden. Bei 0,5 n-Oxalsäurelösung ist ein Schwefelsäurezusatz nicht notwendig, die Aufbewahrung soll aber in geschwärzten Flaschen erfolgen. Eine 0,01 n-Natriumoxalatlösung ist in farblosen Flaschen nur bei Zugabe von 100 *ccm* Schwefelsäure/*l* haltbar, bei schwarzen Flaschen genügen 20 *ccm*. Erst mindestens 0,2 n-Lösungen bleiben ohne Schwefelsäurezusatz in beiden Flaschensorten unverändert.

Die Haltbarkeit von 0,1 n-Natriumthiosulfatlösungen hat P. Horkheimer[3]) bestätigt. Frisch bereitete Lösungen ändern ihren Titer nicht, unabhängig davon, ob frisches oder abgelagertes destilliertes Wasser verwendet worden ist. Mit Borax gepufferte Thiosulfatlösungen eignen sich nur für die Titration von deutlich sauren Jodlösungen. Mit Soda versetzte Lösungen dürfen nicht mehr als 0,2 *g* krystallisiertes Natriumcarbonat im Liter enthalten.

Über die Möglichkeit der Bildung von Polythionaten aus Thiosulfat durch verschiedene Mikroorganismen hat R. L. Starkey[4]) eingehend berichtet. Einzelheiten sind aus der Originalarbeit zu entnehmen.

Für die Einstellung von 0,001 n-Jodlösungen hat sich eine 0,05%ige Kaliumäthylxanthatlösung nach einer Mitteilung von A. B. Cox[5]) gut bewährt. 5 *ccm* derselben erfordern nach Zusatz von etwas Natriumsulfat 15,72 *ccm* 0,001 n-Jodlösung. Eine direkte Titration der letzteren mit einer Natriumthiosulfatlösung gleicher Konzentration ist jedoch nicht möglich.

Bei einer direkten Titration von Natriumsulfidlösung mit einer 0,001 n-Jodlösung soll eine Wasserstoff-Ionen-Konzentration, die dem p_H-Wert 9 entspricht, eingehalten werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Xanthat und von Sulfid muß erst deren Gesamtgehalt ermittelt werden; daraufhin wird in einer zweiten Probe das Sulfid als das Bleisalz ausgefällt, im Filtrat das Xanthat bestimmt und der Sulfidgehalt aus der Differenz errechnet.

---

[1]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **15**, 493 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3871 (1936). — [2]) Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **24**, 411 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3722 (1936). — [3]) Chem. Ztg. **60**, 835 (1936). — [4]) Journ. Bacteriol. **28**, 365, 387 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4449 (1936). — [5]) Soc. chem. Ind. Victoria, Proceed. **35**, 996 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4766 (1936).

Zu dem von K. Fischer[1]) vor einiger Zeit beschriebenen Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern hat Richter[2]) Stellung genommen.

Eine Nachprüfung zeigt die überraschende Tatsache, daß sich diese Methode, abgesehen von wenigen Ausnahmen, mit Vorteil auch auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie anwenden läßt. Das erklärt sich daraus, daß Jod mit organischen Substanzen ohne Katalysatoren nur sehr träge reagiert, während die Umsetzung des Jods zu Jodwasserstoff in Gegenwart von Wasser und Schwefeldioxyd außerordentlich rasch erfolgt. Es ist daher ohne weiteres möglich, den Wassergehalt von Stärke, Mehl, Kakaopulver usw. auf diese Weise schnell und sicher zu ermitteln; vorausgesetzt wird natürlich, daß die Substanzen in genügend feiner Verteilung vorhanden sind, so daß keine Okklusion stattfinden kann. Diese Schwierigkeit ist z. B. nicht zu umgehen bei der Wasserbestimmung von Käse, da es hier nicht möglich ist, die Substanz in genügend feine Verteilung zu bringen. Das Resultat fällt dann auch mehrere Prozent zu niedrig aus gegenüber der üblichen Wasserbestimmung durch Destillation mit Xylol. Die Anwendung der Methode für die Wasserbestimmung von Margarine, Speisefetten und Ölen ist ohne weiteres zulässig. Selbst von Marmelade und Malzextrakt, bei denen man befürchten könnte, daß der hohe Zuckergehalt störend wirken würde, ließ sich der Wassergehalt einwandfrei ermitteln. Selbstverständlich muß man bei der Einwage der verschiedenartigen Substanzen Rücksicht auf den zu erwartenden Wassergehalt nehmen, damit man nicht allzuviel Titrierflüssigkeit benötigt.

Für genaue Volumenbestimmungen bei Titrationen hat R. Golz (Holz)[3]) eine Pipette verwendet, die 39 *ccm* faßt und an die unten eine Mikrobürette von 3 *ccm* Inhalt angeschmolzen ist. Die Genauigkeit der Volumenbestimmungen wird mit 0,005%, die der Titration mit 0,03% angegeben. H. Brückner.

Eine neuartige Ausführung gravimetrischer Analysen machen G. G. Longinescu und I. I. Prundeanu[4]) dem Analytiker bekannt. Es handelt sich um Fällung, Filtration und Wägung der Niederschläge in Jenaer Filtriertiegeln als Verbesserung eines von denselben Forschern[5]) früher veröffentlichten Verfahrens, nach dem die Fällung des betreffenden Niederschlags in einem Trichter geschieht, der über einem Jenaer Tiegel festgehalten wird.

Die Analysenvorrichtung besteht aus einer mit Glashahn absperrbaren Saugflasche und abnehmbarem aufgeschliffenen Kopfstück. Im bauchigen Teil der Saugflasche steht ein Becherglas zum Auffangen der Filtrationsflüssigkeit, während der Kopfteil im Tubus einen Gummistopfen trägt, durch dessen Durchbohrung eine oben ausgebauchte Röhre führt, die den Jenaer Tiegel hält. In den Jenaer Tiegel ragen 1 *cm* lang

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 287 (1936). — [2]) Angew. Chem. **48**, 776 (1935). — [3]) Journ. allg. Chem. (russ.) **5**, (67), 779 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1460 (1936). — [4]) Bull. Sect. scient. Acad. Roum. **18**, Nr. 6/7 (1936). — [5]) Bull. Sect. Scient. Acad. Roum. **17**, Nr. 7 (1935).

die Hahnspitzen zweier Büretten hinein, die von einem Stativ mit Doppelklemme in richtiger Stellung gehalten werden. Die Büretten enthalten die zu analysierende Lösung und die Fällungsflüssigkeit und tragen bei je 5 bezw. 10 *ccm* zur leichteren Abmessung eine Anzahl Gummiringe. Für alle Bestimmungen wurden Jenaer Filtriertiegel I G 4 verwendet, die vorher bei 130° C getrocknet und gewogen worden waren.

Zunächst wird die Fällung einer Kupfersulfatlösung mit Schwefelwasserstoffwasser beschrieben mit anschließender Wägung des entstandenen Cuprisulfids. Zur Verhinderung des Durchlaufens von unausgefällter Kupferlösung wird auf den Boden der Saugflasche neben das Becherglas ein kleines Stück Schwefeleisen nebst etwas Salzsäure gebracht. Durch Schließen des Saughahnes der Flasche entsteht hierbei in ihr ein Überdruck, durch den ein Durchgehen von Flüssigkeit durch den Tiegelfilterboden vollständig verhindert wird. Bei zu starkem Druck wird der Hahn etwas geöffnet. Zur Fällung selbst läßt man zuerst aus der einen Bürette etwa 5 *ccm* warmes und frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser in den Tiegel fließen. Dann öffnet man die Hähne beider Büretten und läßt beide Flüssigkeiten gleichzeitig einfließen, bis zu einer Menge von 5 *ccm* Kupferlösung und 10 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser. Während dieser Manipulation gibt man noch mittels einer Pipette einige Tropfen konz. Salzsäure zu dem Tiegelinhalt. Nach 2—3 min ist die Fällung des Cuprisulfids beendet. Man setzt die Saugpumpe in Tätigkeit und öffnet den Glashahn der Saugflasche nur so weit, daß die Fällungsflüssigkeit langsam aus dem Tiegel abtropft. Sobald der Tiegel leer gelaufen ist, unterbricht man das Saugen und wiederholt noch mehrmals die Fällung weiterer 5 *ccm* Kupferlösung mit je etwa 10 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser. Zuletzt wird die verbrauchte Menge Kupfersulfatlösung genau abgelesen. Den gesamten Cuprisulfidniederschlag wäscht man schließlich einmal mit Schwefelwasserstoffwasser und dann noch 3—4mal mit warmem destillierten Wasser aus, saugt 5 min nach, trocknet den Tiegel mit Inhalt 1 Stde. bei 130° C und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator. Bei dieser Arbeitsweise fand keine Oxydation des Cuprisulfids statt, denn von einer Lösung, die 7,675 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ im Liter enthielt, ergaben 14,5 *ccm*, 17 *ccm* bezw. 20 *ccm* 0,0419 *g*, 0,0496 *g* bezw. 0,0587 *g* CuS. Das ablaufende Filtrat war immer farblos, wenn vorher H_2S-Überdruck in der Saugflasche erzeugt war. Zur Kontrolle wurden dieselben Mengen Kupferlösung in der vorerwähnten Weise in einem abgekniffenen Trichter gefällt und dann in den Jenaer Tiegel filtriert. Es ergaben sich hier 0,0419 *g*, 0,0495 *g* und 0,0588 *g* Cuprisulfid. Zur weiteren Kontrolle wurden 3mal je 20 *ccm* Kupferlösung auf gewöhnliche Weise mit Schwefelwasserstoff gefällt und der erhaltene Niederschlag durch Glühen mit Schwefel im Rosetiegel in Cuprosulfid übergeführt. Die drei Auswagen stimmten vollkommen überein und ergaben auf Cuprisulfid (CuS) umgerechnet 0,0588 *g*. Eine Nachprüfung auf elektrolytischem Weg fand leider nicht statt.

Fällung von Chlor- oder Bromwasserstoff mit Silbernitrat und Wägung als Halogensilber. Um die Fällung in der Wärme auszuführen,

gibt man etwa 5 *ccm* kochendes destilliertes Wasser in den Jenaer Tiegel nebst einigen Tropfen konz. Salpetersäure; dann läßt man aus den beiden Büretten die Halogenlösung gleichzeitig mit überschüssiger Silbernitratlösung tropfenweise einfließen, bis der Tiegel nahezu voll ist, und liest die abgelassene Menge Halogenlösung ab. Dann fängt man langsam an zu saugen, wäscht erst mit warmem, salpetersäurehaltigem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet in gewohnter Weise bei 130° C und wägt nach dem Erkalten. Bei einer Einwage von 6,470 *g* Kaliumchlorid bezw. 12,480 *g* Kaliumbromid im Liter wurden bei einer Menge von 4mal je 10 *ccm* dieser Lösungen 4mal genau 0,1244 *g* AgCl bezw. 0,1970 *g* AgBr gefunden.

Bestimmung des Bariums als Bariumsulfat. Besondere Beachtung verdient hier die Vorbereitung des zur Aufnahme des Bariumsulfats dienenden Jenaer Tiegels. Beim erstmaligen Gebrauch gibt man in den Tiegel 5—10 *cm* verdünnte Schwefelsäure, wodurch bei der Filtration das Eindringen von selbst feinstkörnigstem Bariumsulfat in die Filterporen vermieden wird. Bei weiterem Gebrauch gibt man etwa 10 *ccm* kochendes Wasser nebst einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure in den Tiegel und läßt dann wie vorher aus beiden Büretten die Bariumchloridlösung und die überschüssige verdünnte Schwefelsäure gleichzeitig tropfenweise einfließen, bis der Tiegel fast voll ist. Das verbrauchte Volumen Bariumchloridlösung wird genau abgelesen; dann fängt man langsam an zu saugen, wäscht mit heißem destillierten Wasser vollständig aus und trocknet bei 130° C bis zum gleichbleibenden Gewicht. Es war anzunehmen, daß der Tiegel durch das Bariumsulfat verstopft und zu weiteren Analysen nicht mehr verwendungsfähig sein würde. Dies war aber nicht der Fall. Es bildet sich auf dem Filterboden eine dünne, leicht herausnehmbare Lage von Bariumsulfat, und der gleiche Tiegel konnte sehr oft zum selben Zweck benutzt werden, ohne daß er von seiner Filtrierfähigkeit etwas eingebüßt hätte.

Die neue Methode hat neben ihrer Einfachheit den weiteren Vorteil, daß die Niederschläge in feinkörnigster Form und demnach auch in reinster Zusammensetzung von dem Tiegel zurückgehalten werden. Je grobkörniger ein Niederschlag ist, um so mehr Neigung zum Einschluß von Fremdsalzen ist vorhanden, sodaß die Analysen ungenau werden.

W. M. Hartmann.

Über die Methodik der visuellen Konduktometrie hat L. Wolf[1]) Erörterungen angestellt. Es wird dabei auf eine einfache, den praktischen Ansprüchen weitgehend entsprechende Anordnung hingewiesen, die ohne Röhre und Brücke arbeitet und im wesentlichen lediglich zweier Meßinstrumente bedarf. Zur Vornahme von Wechselstrommessungen sind in der letzten Zeit sehr brauchbare Instrumente entwickelt worden, die in einer Kombination von Galvanometer mit vorgeschalteten Selen-Detektoren in Graetz-Zweiweggleichrichtung bestehen. Ein solches Instrument läßt sich auch in der Apparatur von G. Jander und Mit-

[1]) Chem. Fabrik **9**, 46 (1936).

arbeitern[1]) an Stelle des wechselstromerregten Galvanometers benutzen. Man kann sich einen derartigen Indikator aus einem guten Gleichstromgalvanometer und einem der handelsüblichen Selen-Gleichrichter mit einem für Meßzwecke geeigneten inneren Widerstand auch leicht selbst zusammenstellen. Für nicht zu geringe anliegende Wechselspannungen ist die Charakteristik solcher Detektoren eine Parabel, d. h. der Gleichstrom im Galvanometer wächst für lineare Wechselstromänderungen mit hinreichender Genauigkeit quadratisch. Hinsichtlich der üblichen Schaltungsweise konduktometrischer Apparaturen bedeutet dies, daß mit abnehmender Leitfähigkeit auch die Empfindlichkeit des Indikators abnimmt und am Leitminimum selbst minimal wird. Beim Verfahren von Jander wird diesem Nachteil durch entsprechende Einstellung des Brückenkontaktes (abseits vom Minimum) Rechnung getragen. Man kann nun vorteilhaft gerade so vorgehen, daß wachsende Empfindlichkeit bei abnehmender Leitfähigkeit auftritt, am Leitminimum selbst also maximale Empfindlichkeit gegeben ist. Das Gebiet der relativ unempfindlichen Indikation verteilt sich damit im einfachsten Falle auf beide „Ränder" der (gewöhnlichen V-förmigen) Leitfähigkeitskurven.

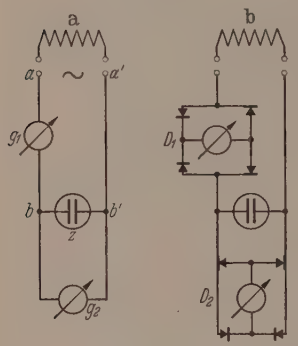


Abb. 37.

Ein zweckentsprechendes Schaltbild zeigt die Abb. 37a. An den Anschlußklemmen a und a′ liegt eine beliebige veränderliche, niedere Wechselspannung von etwa 2—4 V. Der Hauptstromkreis der Anordnung führt von der Klemme a über das Galvanometer g_1 und die Titrierzelle z nach Klemme a′. Im Nebenschluß zu diesem Stromkreis, parallel zum Titrierbecher z an den Klemmen b und b′ liegt das Galvanometer g_2. In Abb. 37b sind zur Vervollständigung die zu g_1 und g_2 gehörigen Detektorensysteme D_1 und D_2 eingezeichnet.

Das Instrument g_2 mißt den Gesamtstrom I_{g_1}, der sich reziprok zu dem mit der Titration veränderlichen Widerstand R_z der Zelle z und reziprok zum konstanten Widerstand R_{g_2} des Wechselstrominstrumentes über z und g_2 verteilt. Die Titrierzelle z wirkt somit als variabler „Shunt" für das Galvanometer g_2. Es gilt dann:

$$I_{g_1} = I_z + I_{g_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$\frac{R_{g_2}}{R_z} = \frac{I_z}{I_{g_2}} = \frac{I_{g_1} - I_{g_2}}{I_{g_2}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{1}{R_z} = \frac{1}{R_{g_2}} \left(\frac{I_{g_1}}{I_{g_2}} - 1 \right) = \frac{\varkappa}{C}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 276 (1931); **89**, 129 (1932); **98**, 37 (1934).

wobei $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit, C die Kapazität des Leitfähigkeitsgefäßes bedeutet, oder

$$\varkappa = a\left(\frac{I_{g_1}}{I_{g_2}} - 1\right) \quad \left(a = \frac{R_{g_2}}{C} = \text{const.}\right) \qquad (3a)$$

Unter Berücksichtiguug der quadratischen Charakteristik des Detektors kann diese Gleichung auch wie folgt geschrieben werden:

$$\varkappa = a\left(\frac{f_1}{f_2}\frac{\sqrt{A_1}}{\sqrt{A_2}} - 1\right) \qquad (4)$$

(f_1 und f_2 = Proportionalitätsfaktoren, A_1 und A_2 = Ausschlag am Galvanometer g_1 bezw. g_2).

Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ wird im vorliegenden Falle also direkt proportional dem Gesamtstrom I_{g_1} und indirekt proportional dem Teilstrom I_{g_2}. Auf Grund der Beziehungen (3a), bezw. (4) ergeben sich somit zwei Möglichkeiten zur Ausführung konduktometrischer Bestimmungen:

1. (I_{g_1} = const.). Der Gesamtstrom I_{g_1} wird konstant gehalten, die Leitfähigkeitsänderungen während der Titration werden durch die Änderungen des Teilstromes I_{g_2} bestimmt.

2. (I_{g_2} = const.). Der Teilstrom I_{g_2} wird konstant gehalten, die Leitfähigkeitsänderungen entsprechen den Änderungen des Gesamtstromes I_{g_1}.

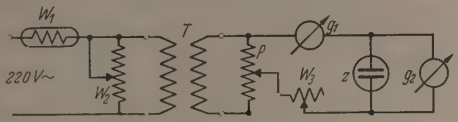


Abb. 38.

Letzterer Fall führt wegen der direkten Proportionalität zwischen $\varkappa$ und I_{g_1} zu abnehmender Empfindlichkeit mit abnehmendem Leitvermögen. Die Leitfähigkeit ist hier den Quadratwurzeln der Galvanometerausschläge direkt proportional. Dieser Fall läßt sich z. B. für die jodometrische Bestimmung von As_2O_3 und ähnlich geartete Fälle verwerten.

Im Falle 1 dagegen (indirekte Proportionalität zwischen $\varkappa$ und I_{g_2}) wird die Leitfähigkeit durch die reziproken Quadratwurzeln der Galvanometerausschläge bestimmt. Für lineare Leitfähigkeitsänderungen verlaufen somit auch die reziproken Quadratwurzeln linear. Gleichung (4) schreibt sich für diesen Fall in der vereinfachten Form:

$$\varkappa = a\left(\frac{b}{\sqrt{A_2}} - 1\right) \qquad (4a)$$

$$b = \frac{f_1}{f_2}\sqrt{A_1} = \text{const.}$$

Zur Anwendung einer hierauf gegründeten Leitfähigkeitstitration braucht man also lediglich den Gang der Größe $1/\sqrt{A_2}$ heranzuziehen.

Die praktische Durchführung der Methode sei an Hand des ausführlicheren Schaltbildes (Abb. 38) erläutert.

Die übliche Netzwechselspannung von 220 Volt führt in bekannter Weise über einen Eisenwasserstoffwiderstand W_1 an die Primärwicklung des Transformators T. Parallel zur Primärseite ist zur Einregulierung des konstanten Teiles der Charakteristik von W_1 der Widerstand W_2 als zusätzliche Belastung vorgesehen. Die Sekundärseite des Transformators T gibt eine Wechselspannung von etwa 2—4 V ab und ist über ein kleines Potentiometer P kurz geschlossen. Der Schleifer des Potentiometers führt über einen kleinen veränderlichen Widerstand W_3 (von etwa 20—40 Ω) zum Leitfähigkeitsgefäß z, das seinerseits über das Galvanometer g_1 mit einer der beiden Seitenklemmen des Potentiometers verbunden ist. Parallel zu z liegt das Galvanometer g_2.

Das Potentiometer P dient zur Grob- und der Widerstand W_3 zur Feineinstellung des konstanten Meßstromes I_{g_1} am Galvanometer g_1 auf stets denselben vorgewählten Wert von der Größenordnung weniger Milliampère. Der für I_{g_1} zu wählende Betrag wird im wesentlichen durch das Verhältnis R_{g_2}/R_z gegeben. In der einfachsten Zusammenstellung wird als Galvanometer g_1 das Instrument Multavi II und als Galvanometer g_2 ein Gleichstrominstrument (100 Skalenteile) von 10^{-5} mA je Skalenteil mit vorgeschaltetem SAF-Selengleichrichter benutzt.

Ausführungsbeispiel: Es sei eine etwa 0,1 n-Natronlauge mit einer 0,1 n-Salzsäure zu titrieren. Nach Einbringen der Natronlauge in das Leitfähigkeitsgefäß wird mittels P und W_3 am Galvanometer g_1 die gewählte Meßstromstärke von beispielsweise 2 mA einreguliert und der zugehörige Anfangsausschlag von einigen Skalenteilen am Galvanometer g_2 abgelesen. Nach Zusatz von 1, 2, 3 *ccm* Reagens wird mittels W_3 und nötigenfalls mittels P jeweils auf den konstanten Strom von 2 mA nachreguliert und zugleich der jedem Reagenszusatz entsprechende Galvanometerausschlag an g_2 ermittelt. Solange man sich hierbei im Gebiet abfallender Leitfähigkeit (wachsender Gesamtwiderstand) befindet, sinkt beim jedesmaligen Reagenszusatz der Gesamtstrom von seinem eingestellten Werte ab, nach Überschreiten des Leitminimums steigt er jeweils wieder zu höheren Werten an.

Die Abhängigkeit des direkten Galvanometerausschlags A_2 vom zugesetzten Reagensvolumen führt im vorliegenden Falle zu glockenähnlichen Kurven mit mehr oder minder steilem Maximum. Die reziproken Quadratwurzeln der Ausschläge A_2 ergeben die üblichen V-förmigen Kurven, die in geeignetem Maßstab auf Koordinatenpapier aufgetragen werden. Umgekehrt werden die den linearen Teilen der Leitfähigkeitskurve entsprechenden hyperbolischen Äste der Glockenkurven in der Form: $A = a^2/b^2\,(a - x)^2$ (A = Galvanometerausschlag, a, b = Achsenabschnitte der Titrationsgeraden, x = *ccm*) erhalten.

Mittels der angegebenen Methode lassen sich alle üblichen Fälle von Leitfähigkeitstitrationen behandeln. Auch für den Unterricht erweist sich die Methode als recht instruktiv. Insbesondere kann die Lage des Leitminimums selbst (für die Fälle, in denen dieses bei der Leitfähigkeitstitration erwünscht oder von Nutzen ist) mit vorzüglicher Genauigkeit durch die Lage der Maxima, bezw. der „Knicke“ der Stromkurven

festgelegt werden. Bei Verwendung von Instrumenten mit einer Empfindlichkeit von 10^{-6} bis 10^{-7} mA je Skalenteil steht die Methodik an Genauigkeit keinem der üblichen Verfahren nach.

Die Konstanz des Gesamtstromes I_{g_1} ist für das hier beschriebene Verfahren von der gleichen Bedeutung wie die allgemeine Spannungskonstanz bei den anderen Methoden.

Man kann ferner die Beobachtung dieser ausschlaggebenden Verfahrenskonstante (I_{g_1}), durch eine geeignete Anordnung (Montierung) der beiden Meßinstrumente sehr einfach gestalten. Man benutzt die beiden Instrumente hierzu in der bekannten, versenkbar zu montierenden Fassung vom Schalttafeltyp, und zwar nicht fest mit dem Schaltbrett verschraubt, sondern in dem gutpassenden kreisförmigen Ausschnitt des Schaltbrettes (besser noch in einem aufgeschliffenen Metallring) bequem drehbar und unmittelbar nebeneinander angeordenet.

Man stellt dann beim Titrieren die dem gewählten Meßstrom I_{g_1} entsprechende Marke des Instrumentes g_1 ein für allemal in Richtung der Zentrale beider Galvanometer und dreht zum Ablesen des Instrumentes g_2 dessen Zeiger ebenfalls möglichst in die Zentralen-Richtung. Man kann dann mittels einer größeren Ableselupe, die gleichfalls in Richtung der Zentrale nach beiden Skalen zu verschiebbar angeordnet sein kann, den Ausschlag von g_2 ermitteln, ohne daß sich eine etwaige Schwankung an g_1 der Wahrnehmung entzieht.

Verzichtet man auf die geschlossene Apparatur, um die üblichen im Laboratorium vorhandenen Gehäuse-Instrumente zu verwenden, so stellt man diese mit den Skalenseiten dicht aneinander, um die Einstellung (bezw. Kontrolle) von g_1 sowie das Ablesen von g_2 bequem und ohne viel Zeitverlust ausführen zu können. Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, für das Instrument g_2 zwei oder drei Detektoren anzuordnen, um wahlweise einen geeigneten Anfangsausschlag einzustellen; in diesem Falle versieht man das Instrumentenbrett mit einem Umschalter, um beliebig von einem auf den anderen Detektor umschalten zu können.

Bei der angegebenen Methode wird mit der für Leitfähigkeitsmessungen ungünstigen niedrigen Netzfrequenz von 50 Per./sec gemessen. Im allgemeinen ist eine saubere und nicht zu seltene Neuplatinierung der Elektroden daher selbstverständlich. Es können ferner unter gewissen Umständen, insbesondere dann, wenn während des Zufließens der Reagenslösung nicht zugleich von Hand oder mechanisch gerührt wird, infolge inhomogener Konzentrationsverteilung Polarisation und Detektorwirkung an den Elektroden des Leitfähigkeitsgefäßes auftreten. Will man dem vorbeugen, so schaltet man nach jeder Ablesung den Widerstand W_3 (Feineinstellung) ganz ab, wodurch die Zelle stromlos wird. Ohne durch diese Handhabung Zeit zu verlieren, gewinnt man völlige Freiheit für die Bedienung der Bürette. H. Brückner.

Verschiedene Geräte. Über Fortschritte im Bau chemisch-technischer Laboratoriumswaagen hat H. A. Freye[1]) berichtet.

[1]) Chem. Ztg. 60. 158 (1936).

Diese betreffen deren Ausrüstung mit Beleuchtung der Skala, Dämpfung und anderen Neuerungen.

Auf den Vakumotor[1]), ein neues Antriebsgerät für das wissenschaftliche Laboratorium, hat kürzlich A. Soltys[2]) hingewiesen. Dieses Gerät wird durch eine Wasserstrahlpumpe angetrieben und hat dabei dieselbe Leistungsfähigkeit wie eine Wasserturbine. Der Vakumotor ist eine Kolbenmaschine, bei der die Antriebskraft durch die Differenz zwischen Atmosphärendruck und dem durch die Pumpe gelieferten Vakuum gegeben ist. Jede gute Wasserstrahlpumpe genügt zum Antrieb dieser Maschine, die so handlich gebaut ist, daß sie auf jedes Stativ mit den üblichen Muffen in die zu betreibende Vorrichtung eingebaut werden kann, zumal sie in jeder Lage betriebssicher ist. An der Schnurscheibe befindet sich ein verstellbares Exzenter, damit man beim Schütteln verschiedene Ausschläge einschalten kann. Die Schnurscheibe mit dem Exzenter ist mit einem Bajonettverschluß auf der Achse befestigt und kann leicht abgenommen werden, so daß es möglich ist, an der Achse einen Rührer unmittelbar anzuschließen. Die Drehzahl ist mit der Wasserstrahlpumpe leicht zu regeln. Da die Verbindung zur Wasserleitung nur in einem leicht beweglichen und leicht abnehmbaren Gummischlauch besteht, können Veränderungen auch an komplizierten Vorrichtungen ohne Abnahme des Vakumotors durchgeführt werden. Er hat ferner gegenüber der Turbine den großen Vorteil, daß er nur mit Luft in Berührung kommt und daher einer besonderen Pflege nicht bedarf.

Der Vakumotor ist durch ein einfaches Anschließen an eine Wasserstrahlpumpe betriebsfertig. Soll der Motor für eine kurze Zeit — etwa zu einer Beobachtung — ausgeschaltet werden, so genügt das Anhalten des kleinen Schwungrades mit der Hand. Der Vakumotor bleibt dann am toten Punkt stehen und kann durch einfaches Anwerfen des Schwungrades wieder in Betrieb gesetzt werden. Er kann auch durch Schließen der Wasserleitung abgestellt werden, wobei ein Zurücksteigen des Wassers durch die Pumpe nicht zu befürchten ist.

Auf die Gebrauchsfähigkeit des Mac Leod-Manometers auch für nichtideale Gase hat M. Francis[3]) hingewiesen. Die Abweichungen der letzteren von den Gasgesetzen sind nicht so groß, daß Druckmessungen fehlerhaft werden müßten. Bei Gasmengenmessungen ist jedoch darauf zu achten, daß unbestimmte Anteile des Gases an den Glaswänden adsorbiert werden können, und zwar hauptsächlich an den Wandungen des Kolbens, und nicht, wie bisher vermutet wurde, in der Capillare.

Eine gleitende Glasschliffverbindung beschreibt J. Fine[4]). Hinsichtlich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Für die Entfernung eines auf einer Glasröhre fest haftenden Gummistopfens hat F. Kaufmann[5]) folgenden Vorschlag gemacht.

[1]) Hersteller: Fa. P. Haack, Wien IX, Garelligasse 4. — [2]) Chem. Fabrik **9**, 431 (1936). — [3]) Trans. Faraday Soc. **31**, 1325 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3951 (1935). — [4]) Rev. scient. Instruments (N. S.) **7**, 192 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 134 (1936). — [5]) Chem. Ztg. **60**, 38 (1936).

Es wird ein Korkbohrer ausgewählt, der genau auf die Glasröhre paßt, und unter leichtem Drehen in den Gummistopfen hineingedrückt. Der Stopfen sitzt nunmehr auf dem Korkbohrer auf und kann mit diesem zusammen leicht von der Glasröhre heruntergezogen werden. Auf die gleiche Weise lassen sich umgekehrt auch Gummistopfen ohne Gefahr auf die Rohre empfindlicher Glasgeräte aufbringen. Zu diesem Zweck wird der Stopfen zuerst auf den Korkbohrer und dann mit diesem zusammen auf das gewünschte Rohr gebracht, worauf der Stopfen von dem Korkbohrer herabgezogen wird. H. Brückner.

Wasserbestimmung. Die Eignung der verschiedenen im Laboratorium verwendeten Trockenmittel mit besonderer Berücksichtigung des Kieselsäuregels hat F. G. Lennox[1]) tabellarisch zusammengestellt. Die Vorzüge des letzteren beruhen in der bequemen Handhabung, zumal wenn es mit Kobaltchlorid imprägniert ist (trocken: blau, feucht: rosa), und in der leichten Möglichkeit der Regenerierung. In bezug auf die gesamte Wasseraufnahmefähigkeit ist das Kieselsäuregel dagegen der konz. Schwefelsäure weit unterlegen.

Für die Schnellbestimmung von geringen Feuchtigkeitsmengen in Pflanzenölen hat I. Ssonchotzki[2]) die Prüfung der Färbung von geglühtem Kupfersulfat durch verschiedene Mengen Feuchtigkeit herangezogen. Zur Anwendung gelangen 100 *ccm* des Öles und 0,5 *g* Kupfersulfat. Nach 10 min langem Schütteln läßt man 40 min lang absitzen und beurteilt den Wassergehalt aus der Intensität der Blaufärbung des Bodensalzes.

Feuchtigkeitsbestimmungen von Formsanden haben S. E. Dawson und F. T. Hanks[3]) mit gutem Erfolg durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt. Dabei sind die Temperaturen und Dichten der Sande von Einfluß auf das Meßergebnis und müssen Berücksichtigung finden. Einzelheiten hierüber sind in der Originalarbeit einzusehen.

Für die Feuchtigkeitsbestimmung in Sand hat P. Hallström[4]) ein Schnellverfahren folgender Art vorgeschlagen. 200 *ccm* Alkohol von bekannter Dichte werden in einen 500 *ccm*-Meßcylinder eingefüllt und dazu 300 *ccm* des zu untersuchenden Sandes zugegeben. Nach Absitzen der Suspension werden 50 *ccm* der überstehenden, nunmehr klaren Lösung entnommen, deren Dichte erneut bestimmt wird. Der Feuchtigkeitsgehalt des Sandes ist dem Unterschied der Dichten linear proportional und kann daher graphisch ermittelt werden.

Die Methode der Dampfdruckbestimmung von V. Meyer haben W. Świetoslawski, H. Brzustowska und M. Krakowski[5])

[1]) Soc. chem. Ind. Victoria, Proceed. **35**, 988 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4944 (1936). — [2]) Öl- und Fettind. (russ.) **11**, 48 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3457 (1935). — [3]) Foundry Trade Journ. **53**, 113 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3133 (1935). — [4]) Betong (schwed.) 1935 S. 66; durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3133 (1935). — [5]) Roczniki Chem. **14**, 633 (1934); Fuel Sci. Pract. **14**, 305 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 816 (1936).

zur Feuchtigkeitsbestimmung von festen Stoffen verwendet. Die beispielsweise mit Sand, Koks, Kohle und Tabak erhaltenen Werte deckten sich gut mit den nach anderen Methoden gefundenen Ergebnissen.

Für die Bestimmung der Trockensubstanz in Zuckerlösungen unter besonderer Berücksichtigung der Zuckerfabrikationsprodukte hat P. Morizot[1]) folgende Methode empfohlen. Die zu untersuchende Lösung wird auf einem Wollfaden adsorbiert; dann bringt man diesen in eine Trockenröhre, die sich in einem Trockenschrank befindet, und saugt warme Luft durch die Röhre hindurch. Als Vorteil der Methode wird vor allem der geringe Substanzverbrauch angegeben.

Die Möglichkeiten einer Bestimmung kleiner Wassermengen nach der kryohydratischen Methode haben Lucia de Brouckère und A. Gillet[2]) nachgeprüft. So wird die kritische Löslichkeitstemperatur organischer Lösungsmittelgemische bei dem System Schwefelkohlenstoff — Methanol — 24,92%iger Äthylalkohol um 15,9°, bei dem System n-Hexan — Methanol um + 20,7° je 1 *g* Wasser in 100 *ccm* Alkohol erhöht. Vor allem wird die Verwendung von synthetischem Hexan empfohlen. Die Genauigkeit der Methode wird bei 0,2 *mg* Wasser zu 1—2% angegeben. H. Brückner.

Die Gehaltsbestimmung von Silbernitratlösungen bewirkt J. N. Taran[3]) durch Fällung und Wägung des Silbers als Metall. Man versetzt 50 *ccm* der etwa 0,1 n-Silbernitratlösung mit 2 *ccm* 15%igem Ammoniak, darauf gießt man unter Umschwenken 1 *ccm* 33%ige Formaldehydlösung in die Mitte der Flüssigkeit (zur Verhinderung einer Silberspiegelbildung) und erhitzt 20 min auf dem Wasserbad. Das abgeschiedene metallische Silber wird abfiltriert, ausgewaschen, verglüht und gewogen. Die innerhalb von 40 min ausführbare Gehaltsbestimmung stimmt mit der durch Wägung des Silbers als Chlorsilber auf 0,005% überein.
W. M. Hartmann.

Zur Kohlendioxydentwicklung benutzt Ch. R. Conard[4]) feste Kohlensäure (Trockeneis). Das Original bringt eine Abbildung und Beschreibung der mit einem Bunsenventil versehenen Vorrichtung.
W. M. Hartmann.

Zur Temperaturkontrolle in geschlossenen Behältern wie Öfen und Glühtöpfen wird nach W. Brown[5]) mit dem Behandlungsgut zusammen ein Probestück aus dem gleichen Material eingesetzt. Der mit einem Wechsel in der Wärmebehandlung gleichzeitig einsetzende Wechsel des elektrischen Widerstandes der Probe dient zur Regelung der Temperatur und auch der Zufuhr von Außenluft. W. M. Hartmann.

---

[1]) Bull. Assoc. Chimistes **52**, 830, 833 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2458 (1936). — [2]) Bull. Soc. chim. Belg. **44**, 473 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2779 (1936). — [3]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 520 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 388 (1937). — [4]) Journ. chem. Education **13**, 539 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 933 (1937). — [5]) E. P. 447 850 vom 27. 2. 1935; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 945 (1937).

Bei der Vakuumdichtheitsprüfung eingeschliffener Glashähne und -verbindungsrohre soll nach W. A. Boughton[1]) beim Evakuieren die Differenz der Druckänderung innerhalb 15 min gegenüber den Blindversuchen nicht mehr als 2,5 *cm* betragen. Hähne sollen nach genügender Schmierung noch bis zu 5 *cm* Differenz gegenüber den Blindversuchen ein Vakuum auf 0,1 *mm* dauernd konstant halten. Dasselbe gilt für Rohrschliffverbindungen. Zur Prüfung auf Vakuumdichtigkeit schließt man erst die in Gang gesetzte Wasserstrahlpumpe hinter dem Manometer 15 min ab, dann ebenso die angeschlossene Sicherheitsflasche und zuletzt das angehängte, sorgfältig entfettete und mit mäßigem Druck zusammengesetzte Probestück. W. M. Hartmann.

Eine genau arbeitende automatische Quecksilberpipette beschreibt P. H. Bigg[2]). Die aus Glas bestehende Pipette füllt und entleert sich selbsttätig mittels zweier Hähne. Durch eine besondere Vorrichtung wird ein Hängenbleiben von Luftblasen an den Hahnstücken vermieden. Mit der im Original genau beschriebenen Pipette wurden fortlaufend 0,3125 *ccm* Quecksilber mit einer Differenz von $\pm$ 0,0003 *ccm* abgemessen. W. M. Hartmann.

Heizung. Über Fortschritte auf dem Gebiet der Wolfram-Wendelöfen für hohe Temperaturen haben H. Cicciorra und W. Dawihl[3]) berichtet. Bei diesen kann man durch eine Verringerung des Abstandes der Heizwindungen an den Enden die Zone einer gleichbleibenden Temperatur erheblich verlängern. Ferner ermöglicht der Ersatz der Ausstampfmasse durch vorgeglühte Formkörper einen schnelleren Aufbau der Öfen. Die Benutzung von Aluminiumoxydrohren mit äußerer Wolframbewicklung erlaubt ein Erhitzen von Stoffen in oxydierender Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 1800°. Mit Zirkonoxyd- und Berylliumoxydrohren liegt die erreichbare Nutztemperatur noch wesentlich höher.

Ein Gerät zum Heben und Senken der Temperatur eines Laboratoriumsofens in vorgeschriebener Weise hat F. Adcock[4]) beschrieben. Die Stromstärke des Heizstromes wird gesteuert von einem kleinen Elektromotor, der die Spannung eines beweglichen Spannungsteilers ändert. Dieser steigenden Spannung wird ein Strom entgegengeschaltet, der durch ein im Ofen befindliches Thermoelement über ein Spiegelgalvanometer und eine Photozelle gesteuert wird. Die letztere schaltet über eine Verstärkerröhre den Motor ab, der den Heizwiderstand des Ofens reguliert.

Ein neuer beweglicher elektrischer Heizkörper nach Wollenberg[5]) besteht aus einer zylindrischen Heizpatrone, die mittels einer guß-

[1]) Journ. chem. Education **13**, 436 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 386 (1937). — [2]) Journ. Scient. Instrum. **13**, 156 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 386 (1937). — [3]) Keram. Rundschau **44**, 171 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4943 (1936). — [4]) Journ. Scient. Instrum. **12**, 285 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3799 (1935). — [5]) Chem. Ztg. **60**, 228 (1936).

eisernen Klemmvorrichtung an den Rand jedes beliebigen Behälters angeschraubt werden kann. Die Klemmvorrichtung kann auch schwenkbar gestaltet werden.

Eine vermehrte Anwendung von Oberhitze im analytischen Laboratorium haben F. Heinrich und F. Petzold[1]) empfohlen, da diese bei der gebotenen Sorgfalt die Laboratoriumsarbeit in vielseitiger Weise erleichtert, ohne daß dabei besondere Fehlerquellen in Erscheinung treten. Verschiedene hierfür geeignete, selbst hergestellte Geräte werden ausführlich besprochen und es wird deren serienmäßige Herstellung angekündigt.

Ein Kolbenofen von O. Treichel[2]) ist vor allem für Destillationen verschiedener Art geeignet. Er besteht aus zwei konzentrischen, mit Asbest umkleideten Cylindern, die oben mittels eines geteilten Deckels, der Aussparungen für den Kolbenhals enthält, abgedeckt sind. Der innere, herausnehmbare Cylinder ist im unteren Teil kegelförmig gestaltet und nimmt den Kolben auf. Der äußere Cylinder enthält nur am unteren Ende Löcher und bewirkt somit in dem Ofen eine Wärmestauung. Die Heizung erfolgt mittels eines Bunsenbrenners.

Neue säure- und laugenfeste Elektrowärmgeräte aus Hartporzellan[3]) haben eine vorzügliche Eignung als Wärmeplatten. Sie werden in den drei Größen 115, 150 und 200 *mm* Durchmesser hergestellt; ihr Stromverbrauch beträgt 0,03, 0,09 bezw. 0,12 kW/Stde. Die Platte ist vollkommen feuersicher, so daß unbedenklich auch brennbare Flüssigkeiten erwärmt werden können. Die Oberfläche der Platten ist gleichmäßig und gleichbleibend beheizt. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. W. M. Hartmann.

Literatur. G. Kramer, Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. Ausführung und Reaktionsbilder. 35 Seiten und 8 Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1937. Preis kart. RM. 5.60.

Der Verfasser ist unseren Lesern durch seine in unserer Zeitschrift erschienenen Veröffentlichungen bekannt. Durch sie sind unsere Leser auch darüber unterrichtet, in welcher Richtung seine Arbeiten liegen. Die vorliegende Schrift behandelt den mikroanalytischen Nachweis folgender Ionen: Silber, Kupfer, Blei, Quecksilber, Wismut, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Aluminium, Chrom, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan, Barium, Strontium, Magnesium, Kalium, Natrium, Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Nitrat. Die Angaben sind knapp und klar. Unbedingt zustimmen muss man dem, was Wilhelm Böttger im Vorwort sagt. Es heißt dort: „Unter den Hilfsmitteln, die der Chemiker benötigt, um in

[1]) Chem. Ztg. **60**, 145 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **60**, 927 (1936). — [3]) Chem. Ztg. **60**, 389 (1936).

kurzer Zeit mit möglichst kleinen Mengen eindeutige Entscheidungen über die An- oder Abwesenheit von bestimmten Bestandteilen treffen zu können, nimmt das Mikroskop eine bevorzugte Stellung ein. Es wird dies auch anerkannt und bei passenden Gelegenheiten immer wieder betont. Aber man kann sicherlich nicht behaupten, daß die Verwendung dieses Hilfsmittels mit dieser Erkenntnis Schritt halte. Man kann beinahe sagen, daß es Ausnahmefälle sind, wenn das Mikroskop zu qualitativen Entscheidungen herangezogen wird. Und es liegt nahe, dies damit zu begründen, daß es verfehlt sei, kostspielige und komplizierte Hilfsmittel zu verwenden, wenn man auch mit einfacheren zum Ziele kommen könne. Eine solche Auffassung läßt jedoch den Kernpunkt außer Betracht. Richtig ist nur, daß es verfehlt wäre, das Mikroskop auch dann zu benutzen, wenn dazu kein Anlaß besteht. Im übrigen kommt es darauf an, womit im gegebenen Falle mehr geleistet werden kann. Und das ist unstreitig in nicht seltenen Fällen das Mikroskop." Die Kramersche Schrift soll nun insofern eine Lücke ausfüllen, als sie das mikroskopisch-chemische Arbeiten ganz wesentlich erleichtern will. Jeder, der sich also mit derartigen Arbeiten zu beschäftigen hat, wird die Schrift zur Hand nehmen. Die Ausstattung der Schrift mit charakteristischen Bildern ist sehr gut.

R. Fresenius.

Kieselsäure, Silicium, Quarz. Eine genaue Vorschrift zur Schnellbestimmung der Kieselsäure in Quarzit, Dinas, Schamotte und Ton nach der Oxychinolinmethode geben M. I. Wolynetz und S. S. Bernstein[1]). Die Kieselsäure wird mit Oxychinolin in Gegenwart von Ammonmolybdat gefällt und der entstandene Niederschlag mit Bromat und Thiosulfat titriert.

W. Wepritzkaja[2]) weist auf die günstige Wirkung hin, die ein Zusatz von Gelatinelösung bei der Schnellbestimmung der Kieselsäure in vorgenannten Materialien ausübt. Nach dem Schmelzen der Probe mit Natriumcarbonat wird die Schmelze mit Wasser aufgeweicht und nach Übersättigung mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Wird dann 1%ige Gelatinelösung zugesetzt und auf dem Drahtnetz weiter erhitzt, so klärt sich die Lösung bald und die abgeschiedene Kieselsäure erhält eine leicht filtrierbare Form.

Eine Schnellbestimmung von Silicium in Silumin und Al-Si-Legierungen führt I. I. Pomeranz[3]) nach Art der Siliciumbestimmung in Aluminium aus. 0,5 *g* Silumin oder 0,2 *g* Al-Si-Legierung werden in einer Platinschale langsam unter Erwärmen in 15 *ccm* frisch bereiteter 25%iger reiner Natronlauge gelöst. Nach Beendigung des Aufschlusses innerhalb von 20—25 min, erkenntlich an der Rosafärbung des ausgefallenen Eisenoxydhydrates, wird der Inhalt der Schale in ein Becherglas übergeführt, das 30 *ccm* Säuregemisch nach Otis Handy enthält, mit noch 6—8 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und bis zur

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1071 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1760 (1937). — [2]) Feuerfeste Mater. (russ.) **4**, 284 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1233 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1281 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3188 (1937).

SO_3-Entwicklung eingedampft. Nach dem Abkühlen werden 120—150 *ccm* heißes Wasser nebst 4—5 *ccm* konz. Salzsäure zugefügt; hierauf wird zum Kochen erhitzt; die geglühte und gewogene Kieselsäure wird durch Abdampfen mit Flußsäure und Schwefelsäure auf Reinheit geprüft.

K. A. Wassiljew und O. D. Barinowa[1]) haben die colorimetrische Bestimmung des Siliciums in Aluminium und Al-Legierungen nach Gamble[2]) nachgeprüft. Es wurde der Einfluß der Al-Konzentration und der Menge des zuzusetzenden Ammonmolybdats festgestellt, sowie die Art der Überführung der alkalischen in saure Lösung und die Wirkung verschiedener Säurekonzentrationen auf die Farbstärke untersucht. Auf Grund der Versuchsergebnisse erfuhr die Methode einige Verbesserungen.

S. H. Shaw[3]) gibt an, daß die mikrometrische Methode zur Quarzbestimmung in Gesteinen sich am besten eignet zur Bestimmung der freien Kieselsäure in Eruptivgesteinen, weniger gut für Sandsteine und ungeeignet ist für Schiefer, Ton usw. Im allgemeinen sind die erhaltenen Werte für Kieselsäure zu niedrig, weil anscheinend kleinste Teilchen davon durch andere Mineralien wie Calcit usw. verdeckt werden. Bei Sedimentärgesteinen lassen sich unter Berücksichtigung eines empirisch ermittelten Korrektionsfaktors gute Werte erzielen. Carbonate stören die mikrometrische Quarzbestimmung.

W. M. Hartmann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

K. Fresenius.

Zucker. Bei ihren Untersuchungen über die Trübungen in Zuckerprodukten beschäftigten sich F. W. Zerban und L. Sattler[4]) mit der Beziehung zwischen der Stärke der Tyndallstrahlen und der Tiefe und der Konzentration der Lösung. Nach ausführlichen Berichten aus früheren Arbeiten über Trübungsmessung im allgemeinen und der an Zuckerprodukten im besonderen und Beschreibung der diesen Zwecken dienenden Apparate wird die Beobachtung besprochen, daß die Beziehung zwischen der Stärke der Tyndallstrahlen und der Durchlässigkeit eine logarithmische Funktion der Konzentration ist. Die Verfasser benutzen für ihre Untersuchungen das Photometer von C. Pulfrich. Einzelheiten der Versuche und Literaturnachweise sind im Original einzusehen.

Die Bestimmung von Sulfaten, Sulfiten und Aldehydsulfiten in weißem Zucker bearbeiteten J. A. Ambler, J. B. Snider und S. Byall[5]).

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1163 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3188 (1937). — [2]) Metals Industry **40**, 446 (1932). — [3]) Bull. Inst. Min. Metallurgy Nr. 385 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1210 (1937). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 326 (1931). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 339 (1931).

Bestimmung der Sulfate: Die wirkliche Sulfatmenge im weißen Zucker kann nicht durch eine Aschenanalyse ermittelt werden, weil beim Veraschen zuletzt ein Teil der Sulfate durch die aus dem Zucker gebildete Kohle zu Sulfid reduziert wird, wie aus den Sulfidflecken zu sehen ist, wenn das Veraschen in einer Platinschale geschah, was sich dann durch einen ausgeprägten Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Ansäuern der Asche bemerkbar macht. Dagegen kann man die Sulfate genau und leicht in angesäuerter Zuckerlösung durch Fällen mit Bariumchlorid bestimmen. Es wurde festgestellt, daß das Fällen in der Kälte gegenüber heißem Fällen keine praktische Differenz im Resultat ergab. Man nahm also die Fällung in der Kälte als Arbeitsweise an und hatte außer der bequemeren Arbeit noch den Vorteil, daß die Lösungen in der Kälte sich viel leichter entfärben ließen als die, die man erhitzt hatte. Letztere trübten sich auch durch die Zersetzung des Invertzuckers, der sich durch die Einwirkung der Säure auf die Saccharose bildet. Zur Bestimmung von Sulfaten in weißen Zuckersorten löst man 100 *g* Zucker in 100 *ccm* Wasser und setzt 5 *ccm* konz. Salzsäure und 10 *ccm* 10%ige Bariumchloridlösung hinzu, rührt gründlich um und läßt über Nacht stehen, sammelt das ausgeschiedene Bariumsulfat, wäscht, trocknet, verascht, glüht, wägt und berechnet auf SO_3. Meist begleiten hohe Sulfatzahlen auch hohe Aschenzahlen, besonders bei Rübenzuckern.

Bestimmung von Sulfiten: Diese gelangen nur durch Benutzung von Schwefeldioxyd während des Fabrikationsprozesses in den Zucker. Wegen der Einfachheit der Ausführung und weil es die einzige Methode ist, bei der eine Sonderung des Schwefeldioxyds in seine anorganischen und seine organischen Verbindungen möglich ist, wurde M. Rippers[1]) Originalmethode als Grundlage der Bestimmung gewählt: 100 *g* des zu untersuchenden Zuckers werden in 125—150 *ccm* Wasser in einem Erlenmeyerkolben gelöst, sodann werden wenige *ccm* Stärkelösung hinzugegeben. Die Lösung wird mit Stickstoff gesättigt, um den Sauerstoff durch wenigstens 10 min langes Durchsprudeln eines raschen Stickstoffstromes durch die Flüssigkeit auszutreiben. Sobald man den Stickstoffstrom anhält, gibt man 5 *ccm* Schwefelsäure (1:3) zu und titriert unmittelbar darauf rasch mit 0,01 n-Jodlösung bis zu einer Färbung, welche nach 4—5maligem Umschwenken des Kolbens wenigstens 2 min lang bestehen bleiben muß. Man macht mit dem Wasser und den Reagenzien Blindversuche. Der Wert der Zuckerlösung für SO_2, abzüglich dem des Blindversuches, entspricht dem Gehalt an schwefliger Säure oder deren Salze und wird als „unorganisches Schwefeldioxyd" bezeichnet. Für die gesamte schweflige Säure befolgt man die gleiche Arbeitsweise mit der Ausnahme, daß man der Zuckerlösung vor dem Sättigen mit Stickstoff 25 *ccm* n-Natronlauge und 10 *ccm* Schwefelsäure statt 5 *ccm* unmittelbar vor der Titration zusetzt. Der so erhaltene Titrationswert, abzüglich des Blindwertes für Reagenzien, ergibt nach entsprechender Umrechnung die gesamt-schweflige Säure. Die „organische" oder aldehydschweflige

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], **46**, 428 (1892); vergl. diese Ztschrft. **35**, 232 (1896).

Säure wird aus der Differenz zwischen gesamtschwefliger Säure und unorganischer schwefliger Säure gefunden. Bei der Titration einiger Zucker wurde von O. Spengler und C. Brendel[1]) an Stelle der gewöhnlichen tiefblauen Endfärbung eine vorübergehende violette Färbung beobachtet. In solchen Fällen wurde das Erreichen des Endpunkts dann angenommen, wenn die Violettfärbung wenigstens 2 min anhielt. Da die Rohzucker, soweit die Verfasser unterrichtet sind, keine Behandlung mit Schwefeldioxyd erfahren, wird die kleine Menge Jodverbrauch zweifellos nicht wirklichem Schwefeldioxyd, sondern irgendeiner Jod absorbierenden Verunreinigung zuzuschreiben sein.

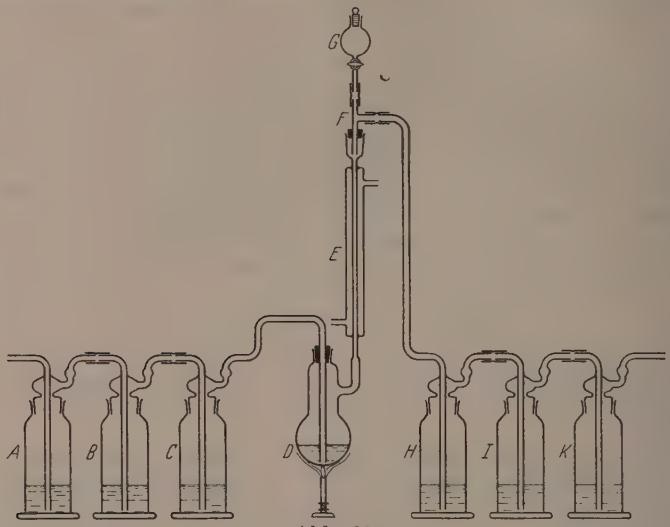


Abb. 39.

Die Bestimmung von labilem organischen Schwefel in Zuckern erörtert J. A. Ambler[2]). Es wird auf eine neue Methode eingegangen, welche auf einer Abänderung der Methode mit alkalischer Bleilösung, vereinigt mit der colorimetrischen Methylenblaumethode für Schwefelwasserstoff, und der spektrophotometrischen Messung des sich bildenden Methylenblaus beruht. Diese Arbeitsweise hat sich als erfolgreich erwiesen und schließt aus, daß Saccharose als ein Beschleuniger für die Bildung von Bleisulfid beim Abbau des Cystins wirkt. — Apparat: Da die Methode auf einer Erwärmung einer alkalischen Bleiacetatlösung beruht, ist es wesentlich, daß kein Gummi oder Kork an den Stellen benutzt wird, wo heiße Dämpfe oder heiße Flüssigkeiten hingelangen. Irgendein „Ganz Glas-Apparat" zum Kochen am Rückflußkühler nach Art des Apparats der Methode nach Zeisel genügt. Man stellt einen solchen Apparat (Abb. 39) her, indem man einen 500 *ccm*-Pyrex-

[1]) Ztschrft. d. Vereins deutsch. Zucker-Ind. 77, 167 (1927). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 3, 341 (1931).

Claisenkolben D, von welchem man das seitliche Auslaßrohr entfernt hat, an einen Pyrexkühler E anschmelzt und ferner ein Gaseinleitungsrohr einschmelzt. Das obere Ende des Rückflußkühlers wird durch einen Gummistopfen (der, wie alle benutzten Stopfen und Gummischläuche zuerst mit Alkali, dann mit verdünnter Säure und schließlich mit Wasser ausgekocht worden ist) verschlossen, der ein T-Rohr trägt, durch welches das Ausflußrohr eines Tropftrichters G bis in den Rückflußkühler hinabreicht. Dieses T-Rohr wird mit dem Stiel des Tropfrichters durch Gummischlauch verbunden. Das andere Ende des T-Rohres wird mittels Gummischlauchs an ein Glasrohr angeschlossen, welches zu einer Waschflasche H führt. Diese ist mit der Absorptionsflasche I und letztere mit der Abschlußflasche K verbunden. Das Gaseinleitungsrohr des Kochkolbens D steht durch eine Reihe von drei Waschflaschen A, B und C mit einer mit komprimiertem Stickstoff gefüllten Bombe mit Regulierventil in Verbindung.

A, die erste Waschflasche an der Stickstoffbombe, wird mit einer Kaliumpermanganatlösung beschickt, um oxydierbare Verunreinigungen des Stickstoffs aufzunehmen; B enthält alkalische Pyrogallol-Lösung, um Sauerstoff, und C eine Lösung von Natriumplumbat, um Spuren von H_2S zu entfernen. Die Waschflasche H, zwischen Rückflußkühler und der Absorptionsflasche I, enthält eine Lösung von einbasischem Kaliumphosphat, welches etwa übergerissene flüchtige Säuren absorbieren soll; die Absorptionsflasche I enthält L. St. Lorants[1]) Zinkacetatlösung und die Schlußwaschflasche K enthält Wasser und dient nur dazu, zu verhindern, daß Luft von rückwärts in die Absorptionsflasche eintritt.

Lösungen: Normalcystin: 0,2 *g* Cystin löst man in wenig Salzsäure (1:4) und füllt mit Wasser auf 100 *ccm* auf; 5 *ccm* dieser Lösung werden auf 500 *ccm* verdünnt und geben eine Lösung, welche 0,02 *mg* Cystin im *ccm* enthält. Bleilösung: Eine gesättigte neutrale Bleiacetatlösung wird während des ganzen Verfahrens benutzt. Alkali: Für die Kochungen verwendet man eine 5%ige Aufschwemmung von gepulvertem Magnesiumoxyd. Waschflüssigkeiten für Stickstoff: a) 2%ige Kaliumpermanganatlösung. b) Alkalische Pyrogallollösung: 10 *g* Pyrogallol werden in 30 *ccm* Wasser gelöst, dann wird eine Lösung von 175 *g* Natriumhydroxyd in 60 *ccm* Wasser hinzugesetzt. Die Lösung ist häufig zu erneuern, ehe sie erschöpft ist. c) Alkalische Bleiacetatlösung: Zu 5 *ccm* der gesättigten Bleiacetatlösung wird soviel 30%ige Natriumhydroxydlösung zugesetzt, daß sich der anfangs ausfallende Niederschlag von Bleihydroxyd wieder löst. Die Lösung wird dann soweit verdünnt, als nötig ist, um eine Mindesthöhe von etwa 5 *cm* für die Flüssigkeit in Flasche C zu erreichen, durch welche der Stickstoffstrom hindurch zu gehen hat. Absorptionsflüssigkeit für flüchtige Säuren: 50 *ccm* einer 10%igen einbasischen Kaliumphosphatlösung[2]). Saccharoselösung für Blindversuche: 20 *g* Würfelzucker

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **185**, 245 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 151 (1930). — [2]) L. St. Lorant, a. a. O.

oder besonders gereinigte Saccharose löst man in Wasser und füllt mit destilliertem Wasser zu 100 *ccm* auf. Salzsäure: Ein Raumteil konz. Salzsäure wird mit vier Raumteilen Wasser verdünnt. St. Lorants Absorptionsflüssigkeit: Man löst 50 *g* Zinkacetat, 10 *g* Natriumacetat und 0,5 *g* Natriumchlorid in Wasser und füllt zum Liter auf. St. Lorants Entwicklungslösung[1]): a) 1 *g* Dimethylparaphenylendiaminsulfat wird mit 100 *ccm* Wasser bedeckt, dann werden sofort unter Kühlen 400 *ccm* Schwefelsäure von 60° Bé zugesetzt. Unter starkem Kühlen wird die Lösung zu 2 *l* verdünnt. b) 25 *g* Ferriammoniumsulfat (klare purpurfarbige Krystalle) befeuchtet man mit 5 *ccm* Schwefelsäure von 60° Bé, löst sie sofort in Wasser und füllt zu 200 *ccm* auf. Verfahren: Der Siedeapparat wird zweimal mit Wasser ausgewaschen, mit konz. Salpetersäure gereinigt und sorgfältig zweimal mit Wasser und danach zweimal mit destilliertem Wasser ausgespült. Die Reinigung soll vor jeder Bestimmung erfolgen. Die Reagenzien werden durch ein sauberes Rohr eingefüllt, welches in den Rückflußkühler eingesetzt ist und soweit hinabgeht, daß es unter die Stelle reicht, bis zu welcher sich später Dämpfe kondensieren. Man gibt zuerst 1 *ccm* Bleiacetatlösung zu, dann eine gemessene Menge der Normalcystinlösung und dann 25 *ccm* der Magnesiaaufschwemmung. Die an dem Einfüllrohr hängende Flüssigkeit wird in den Kolben hinabgewaschen, indem man die Innen- und Außenfläche des Rohres und die Innenwand des Kühlers mit einem Gesamtvolumen von 125 *ccm* destilliertem Wasser abspült. Bei Anwendung der zuckerhaltigen Normalflüssigkeiten werden 50 *ccm* der 20%igen Zuckerlösung (= 10 *g* Saccharose) an Stelle der ersten Portion Spülwasser gegeben und das Hinabwaschen wird wie vorher mit einem Gesamtvolumen von 75 *ccm* vollendet. Es darf keine Bleiverbindung im Kühler über der Stelle hängen bleiben, welche von den sich verdichtenden Dämpfen abgespült wird.

Bestimmung. Alkalisches Kochen: Man verbindet den Kochkolben mit dem Einleitungsrohr für Stickstoff und das T-Rohr mit den gefüllten Waschflaschen, gibt in den Tropftrichter zur Sicherheit 5 *ccm* Wasser und treibt Stickstoff durch den ganzen Apparat, um alle Luft zu entfernen. Währenddessen wird die Absorptionsflasche I mit 20 *ccm* von St. Lorants Absorptionsflüssigkeit und 10 *ccm* Wasser beschickt und wieder an die Abschlußflasche K angeschlossen. Zu gleicher Zeit wird eine andere Absorptionsflasche gleicherweise beschickt und an das Ende der Waschflaschenreihe angeschlossen, bis auch da alle Luft ausgetrieben ist; dann wird sie abgeschaltet und sofort gegen die Luft abgeschlossen. Ihr Inhalt dient zur Entwicklung des blinden Normalversuchs bei den späteren spektrophotometrischen Messungen. Der Stickstoffstrom wird dann herabgemindert, bis nur eine Blase je Sekunde durchgeht, und der Inhalt des Kochkolbens mäßig 2 Stdn. lang gekocht. Am Schluß dieses Zeitraums wird der Stickstoffstrom wieder beschleunigt, so daß eine stetige Reihe von Blasen in der Absorptionsflasche zu erkennen ist und

[1]) L. St. Lorant, a. a. O.

jedesmal am Boden eine neue Blase auftritt, wenn die vorige gerade die Oberfläche verläßt. Ohne neue Luft in den Apparat eindringen zu lassen, gibt man 60 *ccm* Salzsäure (1:4) durch den Tropftrichter hinzu, welcher dann wieder mit etwa 5 *ccm* Wasser zur Sicherung gefüllt wird. Man häuft nun zerstoßenes Eis um die Absorptionsflasche und um die geschlossene Flasche mit dem Blindmuster. Sobald alle Magnesia von den Flaschenwandungen abgewaschen ist, beendet man das Heizen und läßt den Stickstoffstrom von der Zeit des Ansäuerns an noch 1 Stde. lang hindurchströmen. — Entwicklung des Methylenblaus: Die Absorptionsflasche wird abgeschaltet, sofort von der Luft abgeschlossen und aus dem Eis genommen. Indem man weitgehend einen Luftzutritt verhindert, pipettiert man rasch 7.5 *ccm* Dimethyl-p-phenylendiamin-Lösung nach St. Lorant und 2 *ccm* der Ferrisulfatlösung sowohl in die Absorptions- als in die Blindversuchsflasche, verschließt und schüttelt. Indem man abwechselnd saugt und Druck auf die geschlossenen Einleitungs- und Ableitungsrohre ausübt, befeuchtet man die Innenseite der Einleitungsrohre mit den Flüssigkeitsgemischen der Waschflaschen. Man läßt dann die Flaschen 1 Stde. lang stehen, während welcher Zeit sie Zimmertemperatur annehmen; dabei entwickelt sich die Maximaltiefe der Methylenblaufärbung. Man bringt dann die gefärbte Lösung in einen graduierten Cylinder, welcher 1 *ccm* 95%igen Alkohol enthält, der mit 50 *ccm* Wasser verdünnt wird. Nachdem man die Lösung sorgfältig gemischt hat, indem man sie zweimal in die Flasche zurück- und wieder eingegossen hat, filtriert man sie durch ein trocknes Filter. Die ersten durchlaufenden Kubikzentimeter werden verworfen; der Rest des klaren Filtrats wird zum Füllen eines 10 *cm* langen Farbanalysatsor-Rohres benutzt. Die Blindversuchslösung wird auf genau die gleiche Weise behandelt und dient als Normale bei der spektrophotometrischen Bestimmung der Durchlässigkeit T der gefärbten Lösung bei 610 $m\mu$[1]). Diese Methode der Benutzung einer Blindlösung, welche alle Reagenzien unter gleichen Bedingungen enthält, als Normale korrigiert praktisch den Wert von T für die Durchlässigkeit der Lösung, wie sie durch die Reagenzien verursacht wird. Mit Hilfe des Wertes T wird — log T $\left(\text{oder } \log \frac{1}{T}\right)$ berechnet, aus dem durch Ablesen aus einer Eichkurve die Menge des angewendeten Cystins erhalten wird. Um die Menge des labilen Schwefels in einem Zuckermuster zu bestimmen, löst man 500 *g* davon in 375 *g* Wasser, gießt die Lösung durch ein 150 Maschen-Kupfersieb, um etwa vorhandene Fasern, Haare und andere Fremdkörper zu entfernen. Nachdem man Bleiacetatlösung und Magnesiasuspension in die Kochflasche gegeben hat, werden 350 *g* dieser Zuckerlösung (ent-

[1]) Methylenblau hat zwei Absorptionsbanden bei 609,3 und bei 667,8 $m\mu$ [G. Schultz, Farbstofftabellen, 6. Aufl. (1923)]; die erste (rund 610 $m\mu$) wurde bequemer befunden als die andere, da sie in einem Teil des Spektrums liegt, wo genaue Messung möglich ist, auch kann sie für einen größeren Konzentrationsbereich benutzt werden, ohne daß man zur Verdünnung oder zu kürzeren Rohren seine Zuflucht nehmen muß.

sprechend 200 *g* Saccharose) eingefüllt und damit die Blei-Magnesiamixturreste an den Rohr- und Rückflußkühlerwandungen hinabgewaschen. Die letzten Reste der Zuckerlösung werden dann mit ein wenig Wasser aus einer Waschflasche hinabgespült. Im übrigen wird verfahren wie oben geschildert. Ist die entwickelte Färbung zu stark, um genau im 10 *cm*-Rohr gemessen zu werden, so verdünnt man entweder die gefärbte Lösung auf 200 *ccm* (oder mehr), anstatt auf 50 *ccm*, oder man benutzt kürzere Rohre. Jedenfalls muß dann der so gefundene — log T-Wert mit dem entsprechenden Faktor multipliziert werden. War die Färbung so stark, daß der — log T-Wert zu groß war, als daß man die Normalkurve benutzen könnte, so wiederholt man die Bestimmung mit weniger Zucker. Man findet dann die Menge des labilen, organischen Schwefels als *mg* Cystin mittels der Kurve, welche man erhält, wenn man bekannte Mengen Cystin in Gegenwart von Zucker bestimmt und auf Teile je Million berechnet. In einer Diskussion wird die Genauigkeit der Methode erörtert. Es wird an einem Schaubild gezeigt, wie die Gegenwart von Zucker den Cystinabbau beschleunigt und welche anderen Katalysatoren (Salicylaldehyd, Benzaldehyd und Brenztraubensäure) die gleiche Wirkung haben und diese Wirkung auf die Gegenwart einer Ketongruppe zurückgeführt. Die Genauigkeit liegt innerhalb 0,1 und 0,6 *mg* Cystin. Eine Zusammenstellung von Analysenergebnissen und Literaturnachweisen ist im Original einzusehen.

Über die konduktometrische Bestimmung der Affinierbarkeit von Rohzucker berichten K. Šandera und C. A. Ružička[1]): Nachdem K. Šandera[2]) schon Übersichten über diesbezügliche Arbeiten gegeben hat, teilen die beiden Verfasser mit, daß eingehende Bestimmungen der Affinierbarkeit nach der Berliner- und der konduktometrischen Methode einen guten Vergleich beider Methoden ermöglichen. Die Ursachen geringer Abweichungen werden erörtert; auf die Ungenauigkeit der Definierung und des Begriffs der Affinierbarkeit wird hingewiesen. Ergänzende Bemerkungen zur Methodik sind beigegeben.

Die potentiometrische Bestimmung von Zuckern, insbesondere in Sulfitablaugen, besprechen K. Schwabe und R. Kreschnak[3]): Es werden die bisher üblichen Methoden von Wanda L. Daggett, A. W. Campbell und J. L. Whitman[4]) (Fehlingsche Lösung) und E. Graap[5]) (Quecksilbercyanamid) besprochen und kritisiert; da beide, letztere besonders bei steigender Alkalikonzentration, keine scharfen Endpunkte geben, wurde zu der von J. G. Gentele[6]), H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[7]) und R. B. Whitmoyer[8]) bearbeiteten

---

[1]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **55**, 423 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 507 (1931). — [2]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **55**, 90, 199 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1028, 1688 (1931). — [3]) Wochenbl. f. Papierfabrikat. **66**, 37 (1935). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 1043 (1923). — [5]) Papierfabrikant Festheft **27**, 115 (1929). — [6]) Dinglers polytechn. Journal **152**, 68 (1859). — [7]) Biochem. Ztschrft. **135**, 46 (1923); vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). — [8]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 268 (1934).

Ferricyanidmethode übergegangen. Die Arbeit ist mit Tabellen und Schaubildern ausgestattet, welche erkennen lassen, daß a) bei der Titration von Quecksilbercyanid- und reinen Zuckerlösungen kein Potentialsprung erhalten werden kann, b) durch umgekehrte Titration von alkalischen Ferricyanidlösungen mit reinen Zuckerlösungen quantitative Ergebnisse erhalten werden, c) man den Zuckergehalt von Sulfitablauge ermitteln kann, wenn die gleiche Menge alkalischer Ferricyanidlösung einmal mit ursprünglicher, das andere Mal mit entzuckerter Ablauge titriert wird, d) der Verbrauch an entzuckerter Ablauge ein Maß für die in der Ablauge vorhandenen ligninartigen Bestandteile darstellt.

Die Bedeutung der konduktometrischen Messungen für den Zuckerfabrikbetrieb[1]) erörtert W. Kopperl[2]): Enthält ein Dicksaft z. B. zwei Teile Asche auf 100 Teile Zucker, so entspricht das bei einer nach Abzug der Gesamtverluste durch die Rübe eingeführten Polarisationsmenge von beispielsweise 16,67% (auf Rübe) 0,333% Asche bezw. 3,33% Melasse (auf Rübe). Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, durch systematische Benutzung der Tödtschen konduktometrischen Aschenbestimmung und rationelle Verwertung der Resultate den Melasseanfall aus dem Diffusionssaft und Dicksaft annähernd zu bestimmen. Es empfiehlt sich stets, die Aschengehalte in Prozenten der Polarisation auszudrücken. Die Qualität des Diffusionsdruckwassers bezw. dessen Salzgehalt kann für den Melasseanfall von Bedeutung sein, wenn das Wasser eine anormale Menge von Alkalisalzen enthält. Der Salzgehalt wird neuerdings durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt. Auch entscheidet eine solche über die Art der Verwertung der Rübenschwänze zur Gewinnung ihres Zuckers. Ferner läßt sich die günstige Grenze der Auslaugung in der Diffusionsbatterie konduktometrisch festlegen. K. Fresenius.

Über die Trübung der Moste und ihre nephelometrische Messung schreibt M. van Laer[3]): Die Bestimmung der Klarheit der Moste, wie sie bisher entsprechend den Verfahren bei der Malzanalyse ausgeführt wurde, geschieht auf eine noch sehr empirische Art, welche zuweilen zu Streitfragen Anlaß gibt. Die Schätzungsskala: „Ausgezeichnet, opalisierend, Schleier, Trübung" ist rein subjektiv und wechselt von einem Beobachter zum anderen. Man hat deshalb in der Messung mit dem Pulfrich-Nephelometer eine von persönlichen Faktoren unabhängige Bestimmungsmethode herangezogen und ist dadurch imstande, jeder der alten Bezeichnungen einen bestimmten Wert zu geben, den man, wie aus der Tabelle (S. 296) ersichtlich, festsetzen kann.

Der Verfasser gibt noch einige technische Winke für die Rolle, die Abänderungen der Arbeitsweise spielen; diese sind im Original einzusehen.

---

[1]) Deutsch. Zuckerind. **56**, 267 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 333 (1931). — [2]) Deutsch. Zuckerind. **56**, 412 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 507 (1931). — [3]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 458 (1935).

Aussehen	Absolute Trübung
Blank	0,00107
„	0,00124
Klar	0,00242
„	0,00259
„	0,00350
„	0,00585
Opalisierend . .	0,00711
„ . .	0,00836
„ . .	0,00858
„ . .	0,00977
„ . .	0,00983
„ . .	0,01017
Schleier	0,01316
„	0,01356
„	0,01485
„	0,02316
Trübung	0,02316

Blanke Moste enthalten Trübung unter 2.10^{-3}
Klare „ „ „ „ 6.10^{-3}
Opalisierende Moste enthalten Trübung unter . . . . . 10.10^{-3}
Moste mit Schleier enthalten Trübung unter . . . . . 20.10^{-3}
Trübe Moste enthalten Trübung über 20.10^{-3}

Nimmt man die enger begrenzte Klasseneinteilung der Konferenz der Brauereiversuchsstationen München 1934 an, so lautet die Reihenfolge:
Klar, wenn die absolute Trübung unter 6.10^{-3}
Mit Schleier, wenn die absolute Trübung zwischen 6 und . . . . . 20.10^{-3}
Trübe, wenn die absolute Trübung mehr als . . . . . 20.10^{-3} ist.

K. Fresenius.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. M. Hartmann. H. Brückner. K. Fresenius.

Literatur. A. Wogrinz. Die Untersuchung und Richtigstellung galvanotechnischer Bäder und die Erprobung der galvanotechnischen Metallniederschläge. 78 Seiten. Verlag von Martin Boerner, Halle (Saale) 1937. Preis brosch. RM. 4.—.

Der Aufschwung, den die Galvanotechnik in den letzten beiden Jahrzehnten genommen hat, spiegelt sich wohl am besten wieder in den vielen wissenschaftlichen Arbeiten, die auf diesem Gebiet veröffentlicht worden sind. Die Erkenntnis von der großen Bedeutung des Oberflächenschutzes von Metallwaren für die Volkswirtschaft ist sicher mit ein Grund für diesen Aufschwung. Bei der Bedeutung des Gebietes ist es deshalb zu begrüßen, daß der Verfasser seine reiche Erfahrung in der vorliegenden Schrift niedergelegt hat. Unsere Leser sind ja über seine Arbeiten aus den verschiedenen Berichten in dieser Zeitschrift unterrichtet. In dem vorliegenden Büchlein werden nach allgemeinen Erläuterungen besprochen die Sonderverfahren zur Untersuchung und Richtigstellung der häufiger gebrauchten Bäder (Chrombäder, Nickelbäder, saure Zinkbäder, saure Kupferbäder, Silberbäder, cyankalische Zink-, Kupfer-, Messing- und Cadmiumbäder und schließlich Goldbäder). Im Anschluß daran wird behandelt die Erprobung der galvanotechnischen

Metallniederschläge. Eine Reihe von Tabellen, die für den Analytiker auf diesem speziellen Gebiet von Bedeutung sind, bilden den Abschluß. Jeder, der sich mit der Untersuchung galvanotechnischer Bäder zu befassen hat, wird sich in der vorliegenden Schrift Rat holen können.

R. Fresenius.

Untersuchung von Rohstoffen und Mineralien. Über die Spektralanalyse und ihre Anwendung zu Glas- und Rohstoffuntersuchungen äußerten sich gelegentlich der Glastechnischen Tagung in Berlin W. Gerlach, A. Dietzel und W. Rollwagen.

Bezüglich der Grundlagen und der Verfahren gibt W. Gerlach[1]) der optischen Emissionsspektralanalyse zur Bestimmung der Zusammensetzung von irgendwelchen Körpern wegen ihrer Schnelligkeit und Sicherheit den Vorzug vor anderen Methoden. Es sind damit neben den metallischen auch nichtmetallische Elemente bestimmbar. Neben der Güte des Spektrographen ist eine geeignete Verdampfung der Analysenprobe, eine sachgemäße Verdampfung des Abdampfrückstandes im Lichtbogen und richtiges Auffangen und Auswerten der erhaltenen Spektren zum Gelingen erforderlich. Es bestehen jetzt schon genügend spektrographische Verfahren, um z. B. Glas- und Sandproben jeder Art mit und ohne chemische Vorbehandlung bei geringstem Materialverbrauch untersuchen zu können. A. Dietzel[1]) erwähnt, daß es bei der Untersuchung von Glasproben gelungen ist, kleine schwarze Einschlüsse im Glas zu identifizieren wie auch einfache Bestimmungen der färbenden Stoffe in Farbgläsern und qualitative Voruntersuchungen von Gläsern auszuführen. Die Reinheitsprüfung analytischer Niederschläge ist ebenso leicht zu bewerkstelligen. Mit Hilfe der Wechsel-Hochspannungs-Bogenentladung, des Leuchtbogens, gelingt es nach W. Rollwagen[1]) auch weniger Geübten, qualitative Glasanalysen in etwa $^1/_2$ Stde. auszuführen mit einer Substanzmenge von nur 3 *mg*. Bei der Anführung von Analysen einiger technischer Gläser und kunsthistorischer Gegenstände wurde erwähnt, daß antike Glasperlen bei diesem Verfahren bis auf die Schmelzstelle unverletzt blieben.

Für die Analyse von Mineralien auf mikrochemischem Wege empfiehlt Ll. W. Staples[2]) einige neue mikrochemische Reaktionen. Auf Aluminium wird in saurer Lösung mit Ammonmolybdat geprüft. Es bilden sich rhombische Blättchen mit gerader Auslöschung von der Zusammensetzung $[3(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 19\,H_2O]$ mit der Lichtbrechung $n_s = 1{,}741$ und $n_f = 1{,}700$ mit je $\pm 0{,}003$ Abweichung. Das entsprechende Eisen III-salz, das mit der Al-Verbindung isomorph ist, läßt sich von letzterem mit Ammoniak unterscheiden. Das Eisensalz löst sich darin mit gelbbrauner Farbe, während das Aluminiumsalz eine farblose Lösung gibt. Löst man Fe-haltige Mineralien in Salpetersäure und versetzt diese Lösung auf einem Objektträger mit Ammonchlorid, so bilden sich entweder rhombische Prismen von $FeCl_3 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot H_2O$ oder orangefarbige Würfel oder Oktaeder mit wechselndem Verhältnis an $FeCl_3$ und NH_4Cl.

[1]) Chem. Ztg. **61**, 137 (1937). — [2]) Americ. Mineralogist **21**, 613 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1210 (1937).

Mangan gibt in neutraler Lösung mit Ammonmolybdat pleochroitische Krystalle von der Zusammensetzung $(NH_4)_3H_7[Mn(MoO_4)_6]3\,H_2O$, die in Richtung des schnelleren Strahles farblos und in Richtung des langsameren Strahles je nach der Dicke der Krystalle gelb bis rotorange aufleuchten. W. M. Hartmann.

Glas. Eine Zusammenstellung der Methoden, die sich zur Prüfung von Gläsern auf Haltbarkeit gegen Atmosphärilien eignen, wird von F. Stein[1]) veröffentlicht. Der Säureprüfung wird der Vorzug gegeben, so z. B. der Salzsäureprobe nach R. Weber, verbunden mit einer Oberflächenprüfung durch Salzsäure. Gute Erfolge zeitigt auch die Verwitterungsprobe nach F. Späte, die auf der Einwirkung einer mit Wasserdampf gesättigten Kohlensäureatmosphäre auf Gläser bei Zimmertemperatur beruht. Das Einsetzen der Gläser in einen Tropenraum gibt Aufschluß über Wetterbeständigkeit, besonders bei der Untersuchung von bor- und zinkhaltigen Gläsern. Für Medizinglas ist als Standardprüfverfahren die Narcotinprobe anzusprechen, ein Kaltwasserangriff auf das Glas, der dem Säureangriff bezw. der natürlichen Verwitterung sehr nahe kommt.

Eine physikalisch-chemische Capillarmethode benutzen R. Dubrisay, H. Latuma und M. Pavlowsky[2]) zur Haltbarkeitsprüfung von Gläsern und Glasuren. Sie gehen dabei von der Tatsache aus, daß die Oberflächenspannung von Wasser gegen Benzin oder ähnliche Lösungsmittel, die eine Fettsäure gelöst enthalten, schon durch geringe Alkalimengen stark herabgesetzt wird. In den auf irgend eine Art erhaltenen wäßrigen Auszug der Glasprobe läßt man mittels einer mit der Spitze eintauchenden Pipette eine Lösung von Ölsäure in Benzin einlaufen und zählt die Tropfenmenge für 1 *ccm*. Im Vergleich mit der Tropfenzahl in destilliertem Wasser erhält man ein Maß für die gelöste Menge Alkali. Für auf saurem Weg gewonnene Extrakte ist diese Methode, die auf der Bildung von Alkaliseifen der Fettsäure beruht, nicht anwendbar. Die Verfasser haben aber gefunden, daß hierzu an Stelle der Fettsäurelösung zweckmäßig eine Lösung von Saponin verwendet werden kann.

W. C. Taylor und R. D. Smith[3]) haben festgestellt, daß die Angreifbarkeit von Gläsern von wesentlich verschiedener Zusammensetzung, wie z. B. Kalk-, Blei- und Borosilicatglas, nach verschiedenen Methoden und Ausführungen ermittelt, in der Reihenfolge nicht die gleiche ist. Es wurde der Angriff von Säure, Lauge und Wasser nach der Glaspulvermethode bei verschiedenen Temperaturen und im Vergleich hierzu die Gewichtsverlustmethode bei Einwirkung der gleichen Angriffsmittel unternommen. Auch beim Blindwerden der Gläser durch Einwirkung von Wasserdampf stimmt die Bewertung nicht mit der nach anderen Methoden überein: die Prüfungsmethoden auf Angriffsbeständigkeit von Gläsern

[1]) Glashütte **67**, 130 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3202 (1937). — [2]) Céramique [1] **39**, 179 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 687 (1937). — [3]) Journ. Americ. ceram. Soc. **19**, 331 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2428 (1937).

dürfen deshalb nicht rein schematisch ausgewertet werden, sondern müssen sich dem jeweiligen Verwendungszweck anpassen.

Zu derselben Schlußfolgerung gelangt E. Berger[1]). Der Angriffswert von Wasser bei einer bestimmten Temperatur und Zeit genügt nicht zur Beurteilung eines im Gebrauch befindlichen Glases. Es muß zwischen Wasser-, Säure- und Laugeangriffsvermögen unterschieden werden. Der Angriffswert einer Lösung wird außerdem durch eine Anzahl hemmender Widerstandsursachen beeinflußt, die konstant oder zeitlich veränderlicher Art sein können. Bei Auslaugungsmethoden sind für eine gegebene Zeit und Flüssigkeit bei maximalem Rühren zwei Werte der Zeitkurve festzulegen. Aus der Größe seiner Originaloberfläche und der ermittelten Menge gelöster Substanz ist die Menge des zersetzten Glases zu errechnen.

Die Berechnung der Schmelztemperatur eines Glases aus der Menge der anzuwendenden Rohstoffe läßt sich nach W. F. Juferew[2]) mittels der nachfolgenden Formel annähernd ausführen.

$$F = 1700^0 + [(Al_2O_3/100) - (FeO/72)] . 435 +$$
$$[(CaO/56) + (MgO/40) - (K_2O/94) - (Na_2O/62)] . 370 - 2825\,K - 3000\,K^2.$$

Der Faktor K bedeutet

$$(\%\,Na_2O/62) + (\%\,K_2O/94) + (\%MgO/40) + (\%\,CaO/56) + (\%\,Fe_2O_3/160).$$

Nach zwei vorangegangenen Veröffentlichungen über eine technische Methode der Viscositätsmessung von geschmolzenem Feldspat und Gläsern ist jetzt von W. M. Cohn[3]) eine dritte herausgekommen, die für Gläser anwendbar ist. In längeren Zeitabständen läßt man 1 *cm* dicke Kugeln aus Platin (mit 20% Rhodium) in das geschmolzene Glas fallen. Nach schneller Abkühlung läßt sich aus den Abständen die Fallgeschwindigkeit ersehen und daraus die Viscosität nach einer bezüglich des Wandeinflusses modifizierten Stokesschen Formel bestimmen. Der Meßbereich beträgt $3 . 10^4$ bis $1{,}3 . 10^6$ Poise bei einer Genauigkeit von $\pm 3\%$. Eine Abänderung dieser Methode besteht in der Anwendung einer Kugel, die an einem senkrecht auf und ab beweglichen Draht oder Stab befestigt ist und mit Gewichten belastet werden kann.

Die Schnellanalyse der Beschickung von Kalknatronglas läßt sich in einem Gang nach W. I. Panassjuk und J. K. Sjukow[4]) ausführen durch Lösen der Probe in 0,5 n-Salzsäure, Neutralisieren mit 0,5 n-Natronlauge, Filtrieren und Wägen des unlöslichen Rückstandes (SiO_2). Das Calcium wird als Carbonat gefällt durch Zusatz von überschüssiger 0,5 n-Natriumcarbonatlösung, deren Überschuß mit 0,5 n-Salzsäure zurücktitriert wird. Das Natriumsulfat wird durch Titration mit 0,1 n-Bariumchlorid- und Kaliumchromatlösungen ermittelt.

W. M. Hartmann.

Eine schnelle Methode zur Reinheitsgradbestimmung technischer Gipsproben beruht nach J. Eiduks[5]) auf dem Vergleich der Farbstärken, die

[1]) Glastechn. Ber. **14**, 351 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2428 (1937). — [2]) Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo (russ.) **1**, 95 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1756 (1937). — [3]) Glass Ind. **17**, 375 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2218 (1937). — [4]) Keramik u. Glas (russ.) **12**, 30 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1234 (1937). — [5]) Latvijas Univ. Raksti. Chem. Ser. **3**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 160 (1937).

verschiedenprozentige Gipsproben in einer Flüssigkeit annehmen. Die zu untersuchenden Gipsproben werden zur Zerstörung organischer Substanzen zuerst in einem elektrischen Ofen bei 450 oder 900° C 1 Stde. lang erhitzt. So vorbereiteter reinster technischer Gips wird nun mit auf gleiche Weise behandelter unreiner Ware gemischt, so daß zum Vergleich Proben mit um je 1% abweichendem $CaSO_4$-Gehalt entstehen. Diese so zubereiteten Mischproben von bekanntem $CaSO_4$-Gehalt werden in Probiergläschen mit technischem Benzol übergossen, bis sie bedeckt sind. Sie zeigen dann in der Richtung von der reinsten nach der unreineren Ware verschiedenen Dunkelheitsgrad, mit dem dann die auf gleiche Weise vorbehandelten zu untersuchenden Proben verglichen werden. Die Genauigkeit beträgt 1—2%. W. M. Hartmann.

Bei der Härtebestimmung von Schleifmitteln ergaben neuere Versuche von H. R. Power[1]), daß die Härte von Metallen nicht ohne weiteres mit der von Mineralien nach der Ritzmethode (Mohs) oder dem Gebläseverfahren verglichen werden kann. Wesentlich ist vor allem bei letzterem Verfahren, welches Material verblasen wird. Bei Ottawasand z. B. ergab sich, daß Siliciumcarbid (SiC) 10mal so hart war wie geschmolzene Tonerde, wogegen bei Verblasen von letzterer Siliciumcarbid nur noch 8mal so hart war. Wird Siliciumcarbid selbst verwendet, so ist es nur noch 4,4mal so hart wie geschmolzene Tonerde. In ähnlicher Weise werden auch Versuche mit Borcarbid angegeben. Beim Verblasen von Diamantstaub ergaben sich Schwierigkeiten durch Abnutzung der Düsen. W. M. Hartmann.

Schwelteer. Die Genauigkeit der Ergebnisse bei den bisher verwendeten Arbeitsweisen zur Bestimmung des Kreosotgehaltes von Teerölen haben R. Heinze und M. Marder[2]) in einem Vortrag erörtert. Abgesehen davon, daß verschiedene Bearbeiter unterschiedliche Werte bei dieser Bestimmung erhalten, treten Fehler auf, die in der Art der jeweilig vorhandenen Kreosote und Neutralöle begründet sind. Es wurde deshalb versucht, durch systematische Untersuchungen die Abweichungen der nach den einzelnen Methoden gefundenen Kreosotgehalte von den tatsächlich vorhandenen festzulegen. Dabei wurde in der Weise verfahren, daß man den Kreosotanteil einer großen Zahl von Teerölen ebenso wie ihre Neutralöle isolierte und in bestimmten, genau abgewogenen Mengen mischte. Der Kreosotgehalt der so hergestellten Teeröle wurde nach verschiedenen bekannten Methoden, und zwar nach der 3 Schichten-, der gravimetrischen und der Differenzmethode gemessen.

Es wurde festgestellt, daß die bei mehrmaliger Wiederholung auftretenden Schwankungen gegenüber den in der Art der Kreosote begründeten Abweichungen klein sind. Die gravimetrische und die 3 Schichten-Methode erwiesen sich als wenig geeignet. Dagegen erhält man nach der Differenzmethode für technische Zwecke gut brauchbare Kreosotwerte, wenn man den nach dieser Arbeitsweise praktisch ermittelten

[1]) Metal Clean. Finish 8, 627 u. 636 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1234 (1937). — [2]) Angew. Chem. **49**, 567 (1936).

Wert mit einem Korrekturfaktor multipliziert. Nach den bisherigen Untersuchungen erwies sich der Faktor 0,85 als der brauchbarste. Dieser Faktor ergibt sich aus dem experimentellen Befund, daß der bei der Differenzmethode auftretende Fehler mit steigendem Kreosotgehalt und bis zu einem gewissen Grade auch mit wachsender Siedekennziffer des zu untersuchenden Öles etwa proportional zunimmt.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Kreosotanteilen in Teerölen läßt sich auf Grund der Dichteunterschiede zwischen dem zu untersuchenden Teeröl und dem von Kreosot befreiten Öl einerseits und zwischen dem Kreosot und dem Neutralöl andererseits ableiten, denn die Dichte eines Teeröls setzt sich additiv aus derjenigen des Kreosots und der des Neutralöles zusammen. Da der Dichte-Unterschied zwischen Kreosot und Neutralöl etwa 0,1500 beträgt, und die Dichte auf etwa $\pm$ 0,0002 genau gemessen werden kann, läßt sich mit Hilfe der Dichteunterschiede der Kreosotgehalt mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,1% angeben. Man ist zudem weder von der Höhe des Kreosotgehaltes noch von der Art des Teeröls abhängig, und man vermag den Kreosotgehalt von rohen Braunkohlenteeren ebenso anzugeben wie den von Destillaten. Bei niederen Kreosotgehalten läßt sich eine Vereinfachung der Arbeitsweise durch Festsetzung einer mittleren konstanten Kreosotdichte vornehmen, so daß es zur Durchführung dieser vereinfachten Methode nur notwendig ist, die Dichte des zu untersuchenden und die des von Kreosot befreiten Öles zu messen.

Eine Methode zur rationellen Analyse von Schwelteeren haben B. G. Šimek und J. Krčmář[1]) ausgearbeitet, die mit hinreichender Genauigkeit die wichtigsten im Schwelteer enthaltenen Stoffgruppen mit folgender Unterteilung zu bestimmen gestattet:

1. Asphaltstoffe: a) Carbene; b) Gudrene.
2. Unlösliches.
3. Saure Bestandteile: a) Phenole und Carbonsäure; b) polymerisierende, saure Öle.
4. Neutrale Stoffe: a) Paraffin; b) neutrale Öle.

Zur Untersuchung gelangen jeweils 5 *g* wasserfreier Urteer. Diese werden zunächst in 80 *ccm* heißem Benzol aufgenommen und die heiße Lösung wird in 500 *ccm* Leichtbenzin eingegossen. Der Niederschlag wird sofort warm in einen Jenaer Glasfiltertiegel filtriert, mit Benzin ausgewaschen, im Vakuum getrocknet und auf dem Filter gewogen. Hierauf wird er auf dem Glasfilter mit heißem Aceton behandelt, und dann der unlösliche Rückstand von neuem getrocknet und gewogen. Dadurch bestimmt man aus der Gewichtsdifferenz die gesamten Asphaltstoffe; aus der zweiten Wägung ergibt sich das Unlösliche. Die Acetonlösung wird eingeengt und nach Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff einer Destillation unterworfen, bis der Siedepunkt des letzteren (77° C) erreicht ist. Hierauf wird die Lösung filtriert; die unlöslichen Rückstände auf dem Filter und im Kolben werden in Aceton gelöst, die Lösungen vereinigt und

[1]) Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag **2**, 92 (1935).

zur Trockne abgedampft; der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und gewogen. Auf diese Weise werden die in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen Carbene bestimmt, während die Gudrene durch Subtraktion des Carbengehaltes vom Gesamtasphalt oder durch Abdampfen der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff ermittelt werden, wodurch gleichzeitig eine Kontrolle der beiden Bestimmungen ermöglicht wird.

Bei der Bestimmung der sauren Bestandteile in der nach diesen Vorgängen verbleibenden Benzin-Benzol-Lösung werden die Phenole und die polymerisierbaren sauren Öle voneinander getrennt. Letztere werden mit Mineralsäure ausgefällt und bilden einen charakteristischen Bestandteil der Schwelteere. Bei der Einwage von 5 *g* Teer kann es sich selbstverständlich nur um gravimetrische, nicht aber um volumetrische Bestimmungen handeln. Es wird daher folgendermaßen vorgegangen:

Die Benzollösung wird mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt und über Nacht stehen gelassen, die Lösung von den hauptsächlich an den Gefäßwänden abgeschiedenen polymerisierten sauren Ölen in einen etwa 1 *l* fassenden Scheidetrichter abfiltriert und mit Natronlauge von der Dichte 1,15 geschüttelt. Nach der Abtrennung der Lauge verbleiben nur die neutralen Öle in der Lösung, die nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat durch Abdestillieren des Benzins isoliert werden.

Die sauren Fraktionen werden folgendermaßen aufgearbeitet: Die aus den polymerisierten sauren Ölen gebildeten Schmieren im Fällungsgefäß und in geringen Mengen auf dem Filter werden in Aceton oder Benzol-Alkohol gelöst, die Lösung wird durch Zusatz von Natriumacetat vom Chlorwasserstoff befreit, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und hierauf abdestilliert; der Rückstand wird nach dem Trocknen im Vakuum gewogen. Hierbei scheiden sich auch wahrscheinlich basische Teerbestandteile ab, die z. T. in Form von Chloriden von den polymerisierten sauren Ölen mitgerissen werden, z. T. in Lösung bleiben und beim Ausschütteln der Phenole wieder ausfallen. In diesen Fällen werden sie allerdings den neutralen Stoffen zugezählt; da es sich jedoch immer um geringe Mengen handelt, die bei der technischen Analyse keinen Einfluß auf die Charakterisierung des Teers haben, können sie vernachlässigt werden.

Die alkalische Lösung der Phenolate wird nach Abtrennung der in der Benzinlösung enthaltenen neutralen Stoffe angesäuert; hierauf werden die Phenole durch Ausschütteln in Äther aufgenommen, abgetrennt und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat durch Abdestillieren gewonnen.

Zur Paraffinbestimmung wird die Methode von B. G. Šimek[1]) angewendet, wobei man entweder den ursprünglichen Teer oder die präparierten Neutralöle bei etwa 50%igem Vakuum aus einer Schwelretorte destilliert. Das so erhaltene Paraffin krystallisiert tadellos aus Butanon.

Eine einfache Arbeitsweise zur Bestimmung des Heizwertes und der Elementarzusammensetzung von Braunkohlenölen hat M. Marder[2]) angegeben. Für Mineralöle gleicher Herkunft, z. B.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 55 (1933). — [2]) Brennstoffchemie **17**, 181 (1936).

für Braunkohlenöle, besteht zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Konstanten, in erster Linie der Dichte, eine außerordentlich gute Beziehung. Dadurch lassen sich Diagramme aufstellen, mit deren Hilfe es möglich ist, den oberen und den unteren Heizwert, den Wasserstoffgehalt, das Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis und bis zu einem gewissen Grade auch den Kohlenstoffgehalt von Braunkohlenölen mit ausgezeichneter Genauigkeit zu bestimmen. Zur Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes und der Heizwerte von Teerölen ist außer der Dichte auch der Kreosotgehalt der Öle zu messen. H. Brückner.

Kohlenuntersuchung. Eine praktische Methode zur Prüfung von Kokskohlen mittels des Dilatometers beschreibt C. Arnu[1]). Einzelheiten der Apparatur und der Arbeitsweise sind in früheren Veröffentlichungen[2]) beschrieben. Man bringt das Kohlemuster in die Form eines länglich cylindrischen Preßlings (eines Stiftes von wenigen *mm* Durchmesser und genau begrenzten Maßen) und erhitzt es langsam auf dem Boden eines senkrecht stehenden stählernen Hohlcylinders von fast genau dem Durchmesser des Kohlestifts. Auf den Stift ist ein Kolben aufgesetzt, der einen bestimmten Druck ausübt. Wenn im Verlauf des Temperaturanstiegs die Kohle eine mehr oder weniger vollständige Schmelzung erleidet, so wird der Stift unter der beständigen Belastung des Kolbens zerdrückt. Bei genau zu befolgender Heizvorschrift ist die Schnelligkeit dieser Zermalmung und ihr Umfang ein Maßstab für die behandelte Kohle. Der Höchstwert des Einsinkens des Kolbens wird durch das Verhältnis des Durchmessers des Preßlings und des Hohlraumes bestimmt. Gemäß der Auswahl, die über diese Durchmesser getroffen worden ist, beträgt er 34% der Anfangslänge des Preßlings. Dieses Maximum von 34% wird aber nur ausnahmsweise erreicht. Das Einsinken des Kolbens wird meistens entweder durch vorzeitiges Erstarren der Kohle oder durch erneutes Anschwellen unterbrochen, wobei der Kolben infolge der Entwicklung von Gasblasen um eine beträchtliche Größe gehoben werden kann. Zuweilen wird die Kohle auch in den plastischen Zustand geraten, ohne solches Anschwellen zu zeigen. Das von C. Arnu abgeänderte Dilatometer erlaubt, die einzelnen Phasen sehr genau zu verfolgen. Der Verfasser bringt eine große Reihe von Daten, aus welchen er eine Klasseneinteilung der Kohlen abzuleiten versucht. Weiter zeigt er, daß man mittels seines Dilatometers einen Einblick in die Veränderungen bekommt, welche die Kohle bei gutem oder weniger sorgfältigem Aufbewahren erleidet, so daß man z. B. beurteilen kann, wie lange eine Kohle auf Lager liegt, wobei festzustellen ist, daß nicht alle Kohlensorten sich gleich schnell mit der Lagerzeit verändern. Man hat so eine Handhabe, lagerfähige und nicht lagerfähige Kohlen getrennt zu halten und zu verbrauchen. Auch zur Herstellung von Kohlegemischen, wie sie für gewisse technische Zwecke nötig sind, ist die neue Methode eine wichtige Handhabe und gibt durch ihre einfache, rasche und genaue Weise dem Hüttenmann und dem Kokereiführer, aber auch

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles II, 628 (1935). — [2]) C. Arnu, Chim. et Ind. **32**, 276, 530 (1934).

in der Kohlengrube bei Untersuchung der Schichtlagen sichere Auskunft. Einzelheiten der Versuche, Tabellen und Schaulinienbilder sind im Original einzusehen.

Neue analytische Untersuchungen über die belgischen Kohlen bespricht A. Praet[1]). Der Verfasser schlägt vor, als Kriterium der industriellen Brauchbarkeit einer Kohle die Reaktionsgeschwindigkeit, also eine Funktion der chemischen Zusammensetzung, zu bestimmen und benutzt hierzu den Apparat von Kreulen als billig, wenig zerbrechlich und einfach; die damit erzielten Resultate sind auf 1°C genau. Ferner verbraucht man nur wenig von dem Muster. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem cylindrischen Aluminiumblock (Abb. 40) mit einer inneren Verbrennungskammer E und mit Kanälen für Ein- und Austritt (L und A) für Sauerstoff (oder ein anderes Gas). Die Verbrennungskammer endigt unten in einen konisch sich verengenden Teil H, in welchen man einige kleine Scheibchen sehr feinen Drahtgewebes einlegt, auf welche dann die Kohle in Körnerform gelegt wird. Die Gasein- und -austrittskanäle sind in den Block eingebohrt und endigen in einer Erweiterung zur Aufnahme von Glaszuleitungsrohren, welche man mit feuchtem Asbest gasdicht einkittet. Auch zur Aufnahme eines Thermometers ist eine Bohrung vorgesehen, damit die Temperatur des Apparats festgestellt werden kann. Die obere konische Öffnung der Verbrennungskammer wird durch einen eingeschliffenen Aluminiumdeckel verschlossen, welcher eine Bohrung zur Aufnahme eines zweiten Thermometers hat, mit welchem die Temperatur des Kohlemusters kontrolliert wird. Auch dieses Thermometer ist mittels feuchten Asbestes eingekittet und endigt 30 *mm* von der unteren Deckelseite so, daß seine Spitze eben die Kohlenkörner berührt, ohne sie zu zerdrücken. Man heizt mit einem Mikrobrenner, den man einfach aus einem gewöhnlichen Bunsenbrenner durch Abschrauben des äußeren Rohres herstellen kann. Die Flamme brennt zweckmäßig in einem Schirm, der seitliche Luftströmungen abhält. Der Gashahn zur Flammenregulierung befindet sich außerhalb dieses Schirmes. Wichtig ist die Herstellung des Musters und dessen Formung: Feines Pulver wird die Gaseintrittsöffnung verstopfen oder Kanäle entstehen lassen, welche Anlaß zu unregelmäßiger Verbrennung geben; wird das Muster durch Sieben in verschiedene Korngrößen gebracht, so entsprechen die so gewonnenen Anteile nicht dem wirklichen Durchschnitt des Musters. D. J. W. Kreulen[2]) hat deshalb die Kohle zuerst fein gepulvert, aus dem Pulver mit einer Pastillenpresse kleine Blöcke geformt, diese unter Vermeidung von Staubbildung zerkleinert

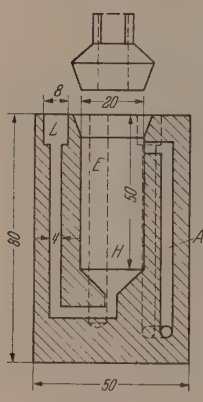


Abb. 40.

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles II, 886 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. 88, 309 (1932).

und durch Sieben die Körner herausgetrennt, die durch das Sieb Nr. 10 gehen. Hat man diese auf Sieb 20 von noch feineren Anteilen getrennt, so hat man die gewünschte Korngröße B 10—20 von mittlerer Zusammensetzung. Die feineren, durch Nr. 20 gegangenen Anteile preßt man wieder in Pastillenform und behandelt sie wie oben; einen schließlich verbleibenden unbedeutenden Rest verwirft man. — Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit geschieht, indem man 5 *ccm* Körner in einem kleinen Meßcylinder abmißt (man stampft dabei leicht auf, damit die Körner vollständig zusammensacken), sie in den Verbrennungsraum des Apparates bringt und durch geeignetes Drehen des Apparates bewirkt, daß die Körnerschicht oben eine gut waagerechte Oberfläche zeigt. Nun setzt man den Deckel samt Thermometer ein und auch das Thermometer zur Messung der Apparatwärme an seinen Platz. Dann leitet man einen geregelten langsamen Strom von Kohlendioxyd so durch die Kohle, daß er die Kohle von unten nach oben durchstreicht, und heizt den Apparat an. Nach Kreulen beträgt die Temperatur des Apparates etwa 125° C, wenn die Kohle die Temperatur von 120° C erreicht hat. Man bringt diesen Abstand zum Verschwinden, indem man leicht auf den Apparat bläst, so daß beide Thermometer 120° C anzeigen. In diesem Augenblick ersetzt man den Kohlendioxydstrom durch einen Sauerstoffstrom von bestimmter Stärke (10 *l* je Stde.) und heizt gleichzeitig den Apparat so, daß seine Temperatur um 1° C je Minute steigt. Man schreibt nun jede Minute die Temperatur des Apparates und die der Kohle auf und mißt mit einem geeigneten Instrument die Geschwindigkeit des zuvor über Chlorcalcium getrockneten Sauerstoffstromes. Man war übereingekommen, mit „Anfangstemperatur" den Schnittpunkt der beiden Kurven zu bezeichnen. Dieser Moment ist aber nur schwierig genau zu erfassen, denn wenn man in diesem Moment die Heizung unterbricht, dann sinken beide Thermometer. Erst wenn die Temperatur der Kohle die des Apparates um 6° C überschritten hat, wird der Temperatursprung deutlicher und bald (nach 2 min) erscheinen auch die ersten Verbrennungsgase. Bisweilen wurden bessere Ergebnisse dadurch erzielt, daß man die Temperatur rascher (2°, 3°, 4° je min) steigerte. Der Verfasser hat Muster einer Kohle von Eysden (Limburg) mit besonderer Sorgfalt gezogen und untersucht; er gibt folgende Daten:

Muster	Feuchtigkeit %	Aschengehalt, bezogen auf trockene Kohle %	Gehalt an flüchtigen Substanzen %	Heizwert, bezogen auf trockene und aschefreie Kohle	Anfangstemperatur °C
1	0,5	2,4	21,4	8740	197
2	1,2	2,1	30,9	8560	174
3	1,0	3,2	28,6	8620	186

Die Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen Gehalt an flüchtigen Anteilen und Anfangstemperatur; während zwischen Muster 1 und 2

die Differenz der Gehalte an Flüchtigem 9,5% beträgt, liegen die Anfangstemperaturen um 23° C auseinander; bei 2 und 3 lauten die Zahlen 2,3% und 12° C. Aus den angeführten Beispielen ist die Wichtigkeit der Bestimmung der Anfangstemperatur für die Bewertung der Kohle als einer Funktion der chemischen Zusammensetzung zu ersehen, so daß diese Bestimmung als eine notwendige Ergänzung der Kohlenanalyse betrachtet werden kann. K. Fresenius.

Asphalt. Prüfungsmethoden für Teere und Straßenasphalt hat J. Malette[1]) zusammengestellt:

A. Teere. a) Man bestimmt das spezifische Gewicht. Für jeden Grad Abweichung von der Temperatur von 15° C ist 0,0007 einzusetzen. b) Fraktionierte Destillation: Die Operation ist in einer Mitteilung des XIII. Congrès de Chim. Ind. zu Prag 1932 beschrieben und dort einzusehen. c) Durch Natronlauge absorbierbare Substanzen (saure Öle und Phenole): Die zwischen 170 und 270° C gewonnenen Anteile der fraktionierten Destillation werden erhitzt, um sie wieder zu verflüssigen, gründlich gemischt, in zwei Anteile geteilt, wovon der eine Anteil zur Bestimmung der natronlaugelöslichen Substanzen, der andere zur Naphthalinbestimmung dienen soll (siehe d). Man bringt in einen mit eingeriebenem Stopfen versehenen, in $^1/_2$ *ccm* geteilten Standcylinder 25—30 *ccm* 20%ige Natronlauge (D 1,2), liest das eingegossene Volumen genau ab, füllt nun einen der beiden Anteile der Mittelöle ein, schüttelt mehrere Male (wenigstens 3mal) kräftig um und läßt absitzen. Nach und nach bilden sich zwei deutliche Schichten, wobei die Lauge sich im unteren Teil befindet. Ist die Scheidungsoberfläche gut klar geworden, so liest man ab. Eine Zunahme des Laugenteils von 1 *ccm* entspricht einem Gehalt von 1% durch Lauge absorbierbarer Substanzen; man rechnet das Resultat auf 100 um[2]). d) Naphthalin: die zweite Hälfte der bei 170—270° übergegangenen Öle wird 2 Stdn. lang bei 150° C der Ruhe überlassen; im Verlauf der zweiten Stunde rührt man die Masse 4mal um, sammelt die gebildeten Krystalle auf einem mit einem Filter belegten Büchnertrichter, filtriert mittels Absaugens, um den größten Teil der Öle, die sie einschließen, zu entfernen, bringt dann das Naphthalin zwischen Filtrierpapierblätter, preßt unter einer Presse (gewöhnliche Kopierpresse) aus, um die letzten Ölanteile zu entfernen, und wägt es dann, um es auf 100 umzurechnen. e) Freier Kohlenstoff: Man bringt 2 *g* Teer in einen mit eingeriebenem Glasstopfen verschließbaren Erlenmeyerkolben von 125 *ccm*, übergießt mit 100 *ccm* reinem Schwefelkohlenstoff, schwenkt um und läßt wenigstens $^1/_2$ Stde. stehen, filtriert unter Absaugen durch einen tarierten Goochtiegel, wäscht mit 100 *ccm* Schwefelkohlenstoff aus, trocknet und wägt. Die Gewichtszunahme (p_1) ergibt den Gehalt an in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Substanz (mineralische und organische Substanzen). Man glüht dann den Tiegel zur hellen Rotglut; es bleiben

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 105 (1935). — [2]) Der Verfasser hat nicht angegeben, wieviel Teeröl zu den 25—30 *ccm* Natronlauge gegeben werden soll. Die Berechnung bleibt deshalb völlig unklar. K. F.

die Mineralsubstanzen im Rückstand, welche man wägt (p_2). Die Differenz $p_1 - p_2$ ergibt das Gewicht des freien Kohlenstoffs, welchen man auf 100 umrechnet. f) Beständigkeit - Widerstandsfähigkeit. Siehe darüber die Mitteilung: „Bewertung der Beständigkeit von Teeren mittels des Festigkeitsmessers E.P.C., welcher auf dem VII. Congrès de Chim. Ind. zu Paris vorgeführt wurde." g) Entflammungspunkt (Zündpunkt, Flammpunkt) ist die niedrigste Temperatur, bei welcher unter normalem Luftdruck eine Substanz unter bestimmten Versuchsbedingungen eine solche Menge brennbarer Gase abgibt, daß sie, mit Luft gemischt, beim Berühren mit einer kleinen Flamme eine kleine Explosion hervorruft. Es werden mehrerlei Apparate benutzt: „mit offener Schale oder offenem Gefäß" oder „mit geschlossener Schale oder geschlossenem Gefäß". Meist gibt man den ersteren den Vorzug; am bekanntesten sind die Modelle „Cleveland" und „Marcusson". Bei Angabe des Entflammungspunkts ist der bei der Bestimmung benutzte Apparat anzugeben. — h) Der Verlust beim Erwärmen wird bei 163° C bestimmt, aber die dabei gewonnenen Resultate haben sich noch nicht so bewährt, daß man aus ihnen Schlüsse für Annahme oder Ablehnung der Teere ziehen könnte.

B. Bitumen, Asphalt. Die wichtigsten Prüfmethoden sind folgende: Das Eindringungsvermögen wird ausgedrückt durch den Widerstand, den die Substanz dem Eindringen eines Körpers in ihre Masse leistet. Querschnitt, Länge und Form der zu diesem Zweck benutzten Normalnadel entsprechen den Vorschriften der A.S.T.M.[1]); man mißt die Tiefe, bis zu welcher die Nadelspitze in ein Muster der zu prüfenden Substanz unter bestimmten Bedingungen (Belastung, Versuchsdauer, Temperatur) eindringt. Sind keine besonderen Bedingungen vorgeschrieben, so werden für die Belastung 100 *g*, für die Dauer 5 Sek., für die Temperatur 25° C gewählt. Ist der Apparat richtig geführt, so daß sich die Nadel ohne Reibung bewegt, so werden übereinstimmende Ergebnisse erzielt. Das Muster muß frei von Luftblasen sein; man nimmt das Mittel aus drei Bestimmungen. Erweichungspunkt (Bestimmung des Pastenzustandes): Allgemein verwendet wird ein Apparat „Ring und Kugel" (ring and ball A.S.T.M.), welchem eine genaue Vorschrift beigegeben ist, die sorgfältig einzuhalten ist. Hat man sehr zahlreiche Muster zu prüfen, so ist es vorteilhafter, den „4fachen Ring" zu benutzen, den das „Laboratoire de l'Ecole des Ponts et Chaussées" im Gebrauch hat. Der zuerst beschriebene Apparat ersetzt den von G. Krämer und C. Sarnow[2]), welcher von manchen Technikern benutzt wird. Jedenfalls ist mit den Ergebnissen der benutzte Apparat anzugeben. Dehnbarkeit bei 25° C: Der hierzu benutzte Apparat ist in einer Mitteilung, welche dem XIII. Congrès de Chimie Industrielle zu Lille 1933 vorgelegen hat, als „dilatomètre J. Malette" ausführlich beschrieben und dort nachzusehen. Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff: Man wägt 1 (oder 2) *g* Asphalt in einen vorher tarierten Erlenmeyerkolben genau ein und gibt 100 *ccm* chemisch reinen Schwefel-

[1]) American Society for Testing Materials. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **45**, 458 (1906).

kohlenstoff hinzu; hierauf schüttelt man um und läßt 15 min verschlossen stehen. Dann gießt man die Asphaltlösung durch einen mit Asbestfilz beschickten tarierten Goochtiegel mit oder ohne Absaugen ab, bringt den Rückstand aufs Filter und wäscht mit Schwefelkohlenstoff Kolben und Tiegel nach, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft, saugt ab, bis der Geruch verschwunden ist, trocknet bei 100° C, läßt abkühlen und wägt. Man erhält so die unlösliche organische Substanz und Mineralsubstanz, verbrennt erstere bei Rotglut, wobei die Mineralsubstanz zurückbleibt, wägt und errechnet aus der Differenz die Menge der unlöslichen organischen Substanz. Aus der Differenz zwischen Einwage und Mineralsubstanz errechnet man den Asphaltgehalt. Die obigen vier Bestimmungen: Eindringungsvermögen, Erweichungspunkt, Dehnbarkeit bei 25° C und Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff werden als wesentliche Eigenschaften der Straßenasphalte betrachtet. Auf Grund der drei ersten bildet man sich ein Urteil über die Brauchbarkeit, die vierte dient zur Erkennung. Das spezifische Gewicht wird bei 25° C festgestellt unter Benutzung des Pyknometers. Der Entflammungspunkt wird analog der Bestimmung bei Teeröl ausgeführt. Paraffingehalt: Die üblichen Methoden geben keine vergleichbaren Resultate. Der Verfasser hat die Methode Richardson gewählt, weil sie verhältnismäßig genau, aber einfacher und rascher als andere erschien. Man bringt in einen Erlenmeyerkolben 1,0—1,5 *g* Asphalt, behandelt ihn mit 5 *ccm* Petroläther (D 0,650), läßt stehen, filtriert durch einen Goochtiegel, wäscht mit 100 *ccm* Petroläther und trennt so die Asphaltanteile ab. Dann bringt man das Filtrat in einen Scheidetrichter, fügt der Lösung 30 *ccm* Schwefelsäure (100% H_2SO_4) hinzu, schüttelt 3 min lang um, läßt etwa 20 min lang ruhig stehen, läßt die Säure ab, fügt abermals 30 *ccm* Schwefelsäure hinzu, schüttelt einige Stunden und läßt abermals die Schwefelsäure ab. Ist die Säure stark gefärbt, so hat man nötigenfalls die Säurebehandlung zu wiederholen. Die Ätherlösung wird zuerst mit destilliertem Wasser, dann mit 5%iger wäßriger Pottaschelösung und schließlich wieder mit destilliertem Wasser gewaschen und in einem Erlenmeyerkolben von 150 *ccm* abgedampft. Das Paraffin wird auf dem Goochtiegel mit Hilfe von warmem krystallisierbaren Benzol gelöst, die Lösung in einem kleinen tarierten Becherglas abgedampft, im Trockenschrank bei 105° C getrocknet und der Rückstand gewogen. Die Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff wird analog der Löslichkeitsbestimmung in Schwefelkohlenstoff bestimmt. Die vier letzteren Bestimmungen: Spezifisches Gewicht, Entflammungspunkt, Paraffingehalt und Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff werden als Mittel zur Erkennung und Beurteilung betrachtet. Verbrennungspunkt: Heizt man, nachdem man den Entflammungspunkt erreicht hat, weiter, so tritt ein Augenblick ein, bei welchem sich die ganze Oberfläche des Materials entflammt und wenigstens 5 Sek. lang brennt. Die hierbei beobachtete Temperatur bezeichnet den Verbrennungspunkt. Die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln gibt wichtige Aufschlüsse. Petroläther z. B. löst aus Asphalt die Malthene, während die

Asphaltarten ungelöst bleiben. Schwefel wird bestimmt, indem man 1 *g* in einem Porzellantiegel mit einem Soda-Pottaschegemisch zur Rotglut erhitzt, den Rückstand mit Salzsäure aufnimmt und die gebildete Sulfatlösung mit Chlorbarium fällt; aus dem gebildeten Bariumsulfat errechnet man den Schwefelgehalt. Gute Resultate wurden auch bei Benutzung der calorimetrischen Bombe erzielt. Den festen Kohlenstoff ermittelt man aus der Differenz zwischen dem Gewicht der Kohle, welches man durch Erhitzen einer gewogenen Asphaltprobe in einem geschlossenen Tiegel zur Rotglut erhält, und dem Aschengewicht, welches man beim Weitererhitzen der gleichen Probe im offenen Tiegel an der Luft feststellt. Die üblichen Methoden für diese Bestimmungen sind die von Muck und Conradson. Man betrachtet diese letzteren Bestimmungen als weniger wichtig und faßt ihre Resultate zusammen unter der Rubrik: Sonstige Eigenschaften.

Prüfungsmethoden für Asphaltemulsionen für Straßenbau sind von J. Malette[1]) zusammengestellt worden. Die englischen Vorschriften bezeichnen als „Straßenemulsionen von Asphaltbitumen" ein flüssiges Produkt, und zwar eine Aufschwemmung von viel Asphalt in feinster Verteilung, welcher in Wasser mittels eines oder mehrerer emulgierender Agenzien in diesem Zustand erhalten wird. Die Emulsion soll nur Wasser, emulgierende Substanz und Asphaltbitumen enthalten; irgendwelche anderen Produkte sollen nicht zugesetzt sein. Die Prüfung solcher Emulsionen soll sich auf Bestimmung des Wassers, des Asphalts, des „Bruchs" der Emulsion auf der Steinplatte, auf die Siebanalyse, Gerinnung bei tiefer Temperatur, die Festigkeit in der Masse, Zähigkeit und „Bruch" der Emulsion beim Gebrauch auf der Straße erstrecken. — Den Wassergehalt bestimmt man mit Xylol oder Toluol mit dem Apparat von H. Winkler und L. Jacqué, unter Benutzung des „décanteur Malette", an welchem man unmittelbar das Resultat ablesen kann. Zu bemerken ist, daß man das zu benutzende Xylol oder Toluol (aber nicht Benzol) vorher mit Wasser zu sättigen hat, und daß man ferner dem Siedegemisch 0,5 *g* krystallisiertes Chlorbarium und einige Körnchen Bimsstein zugeben soll. — Der Asphaltgehalt wird nach Marcusson bestimmt: 10 *g* der Emulsion werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 *ccm* 96%igem Alkohol behandelt, wobei der größte Teil des Asphalts ausflockt und sich abscheidet. Man gießt auf einen Goochtiegel vom Rückstand ab, der aus den Bitumen (B) und den Mineralsubstanzen besteht. Das Filtrat oder die alkoholische Lösung enthält das Emulsiv mit einem schwachen Anteil der öligen Asphaltbestandteile. Man setzt Wasser hinzu und schüttelt dann in einem Scheidetrichter mit Benzol. Sofort bilden sich zwei Schichten, eine obere, die die Benzollösung des Asphalts (vorkommenden Falles Kautschuk und ähnliches) enthält, während die untere die alkoholische Lösung ist. Man trennt die untere Schicht ab in eine tarierte Schale, verdampft zur Trockne und wägt den Rückstand als alkohollösliches Emulsiv, Seife usw. (Gewicht p). Nun läßt man die obere Benzolschicht auf den Asphalt, der im Erlenmeyerkolben zurück-

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 130 (1935).

geblieben war, ab und filtriert dann durch den oben genannten Goochtiegel. Der Rückstand besteht aus Tonerde und den anderen Emulsiven, wenn solche anwesend waren; man wägt ihn und hat nun ein Gewicht p_1: die Gewichte $p + p_1$ sind gleich der Summe des Gesamtemulsivs. Die Benzollösung wird nun mit krystallisierbarem Benzol auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt (200 *ccm*), von dem man 20 *ccm* des Gemisches (= 0.5 *g* Asphalt) vorwegnimmt. Man dampft bei 110° C bis zum konstanten Gewicht ab und hat nun das gesuchte gesamte Bitumen. In Gegenwart von Kautschuk oder dergl. wird man ein entsprechend zu hohes Resultat bekommen, denn man erhält ein Gewicht P = Bitumen + Kautschuk. — Bruch auf der Steinplatte: Man sehe darüber nach: „XI. Congrès de Chimie Industrielle Paris 1931" und „World Petroleum Congress London July 1933, Preprint No. 83." — Siebanalyse: Man läßt 100 *ccm* Emulsion durch ein rundes Sieb von 38 *mm* Durchmesser (Nr. 100) aus Britannia-Normaldrahtnetz durchlaufen. Das Sieb ist vorher gewogen und dann mit einer 2%igen Natrium- oder Kaliumoleatlösung befeuchtet worden. Die Emulsion wird rasch auf das Sieb entleert, so daß sie eine sichtlich gleichförmige Schicht bildet; man rührt mit einem Glasstäbchen vorsichtig um, ohne das Sieb zu berühren. Ist die Emulsion durchgesiebt, so wäscht man das Sieb mit der Oleatlösung nach, bis jede Spur der Emulsion verschwunden ist. Dann wird mit Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Seife. Die Menge des Siebrückstandes wird dann durch Trocknen des Siebes samt Inhalt im Vakuumtrockenschrank und Wägen ermittelt. — Koagulierung des Bindemittels: In ein mit eingeschliffenem Stöpsel verschließbares cylindrisches Gefäß von 2,5 *cm* innerem Durchmesser und solcher Höhe, daß bis zur Flüssigkeitsoberfläche 20 *cm* verfügbar sind, werden 100 *ccm* Emulsion, die wie oben bei der Siebanalyse und mit den gleichen Vorsichtsmaßregeln abgesiebt sind, eingefüllt und verschlossen 7 Tage lang an einem gleichmäßig temperierten Ort stehen gelassen. Man führt dann die Emulsion in eine Berliner Porzellanschale über, rührt gut um und siebt nun durch ein ebensolches Sieb wie oben und unter gleichen Vorsichtsmaßregeln ab, wäscht die Porzellanschale und das cylindrische Gefäß mit Oleatlösung bis zur Entfernung aller Emulsion und aller anhängenden Partikel aus, gibt die Waschflüssigkeiten gleicherweise durch das Sieb, wäscht auch dieses mehrmals mit Oleatlösung emulsionsfrei und entfernt dann mit destilliertem Wasser jede Spur des Oleats. Die Menge des Rückstandes wird durch Trocknen des Siebes samt Inhalt im Vakuumtrockenschrank bis zum konstanten Gewicht bestimmt. — Gerinnung der Emulsion bei niederer Temperatur: Der dazu benutzte Apparat besteht aus einem Glasrohr von 150 *mm* Länge und 25 *mm* Durchmesser, welches der Hitze und dem Kochen widersteht; es wird mit einem Kork verschlossen, durch dessen Bohrung mit leichter Reibung ein Thermometer eingesetzt werden kann, dessen Einteilung bis — 10° C reicht und dessen nicht eingeteilter Stielteil über dem Kork liegt. Man bringt in dieses Rohr 20 *ccm* Emulsion, welche man erhitzt, indem man das Rohr in Wasser von 50° C einsetzt und leicht mit dem Thermometer umrührt, bis die Temperatur konstant ist; dann zieht man das Rohr aus dem warmen Wasser heraus und taucht es in eine Berliner Schale von 600 *ccm* ein,

welche mit Eiswasser gefüllt ist und auf deren Boden sich zerstoßenes Eis befindet, das durch ein Drahtnetz in seiner Lage gehalten wird. Hat die Temperatur der Emulsion zu sinken aufgehört, so gibt man etwas Kochsalz zu dem Eiswasser, bis die Temperatur der Kältemischung von — 1 bis 1,5° C und gleichzeitig die der Emulsion unter leichtem Rühren auf 0° C sinkt. Dann bringt man das Prüfrohr in eine andere Schale von 600 *ccm*, welche eine Kältemischung von —3 bis —4° C enthält, und läßt es darin 3–4 min stehen, nimmt es wieder heraus, läßt es wieder Zimmertemperatur annehmen und siebt die Emulsion wieder durch ein Britannia-Normaldrahtnetz Nr. 22. — Haltbarkeit beim Lagern: Man prüft jeweils den Inhalt eines Fasses von etwa 200 Litern, bestimmt in einem Durchschnittsmuster den Wassergehalt, füllt die Emulsionsmasse in einen passenden Behälter um, der luftdicht abgeschlossen wird, und läßt diesen 3 Monate an einem Ort stehen, der nur geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. Dann wird in einer abermals gezogenen Durchschnittsprobe nach dem Durchsieben durch ein Sieb Nr. 22 wieder der Wassergehalt bestimmt und die Differenz zwischen diesem und dem Anfangsgehalt ermittelt. — Viscosität: Man benutzt das Englersche Normalviscosimeter. Man soll die Emulsion vorher durch Normalsieb Nr. 3 sieben; Versuchstemperatur = 20° C. — „Bruch" der Emulsion hinsichtlich ihrer Verwendung beim Straßenbau: Zur Bestimmung der Schnelligkeit des „Bruches" einer Emulsion und der Fähigkeit, auf der Straße zu gerinnen, unterwirft man ein bestimmtes Volumen der Emulsion der Einwirkung eines Luftstromes, in welchem sie durch Verdampfung des Wassergehaltes an Konzentration zunimmt. Tritt die Gerinnung ein, so hat man die Anwesenheit des ausgefällten Bitumens festzustellen, welches sich im destillierten Wasser nicht lösen konnte; in der so konzentrierteren Emulsion führt man dann eine Wasserbestimmung aus, welche eine relative Angabe über die Fähigkeit des „Bruches" gibt. Die Beschreibung dieser Prüfung nebst der nötigen Apparate und der Arbeitsweise findet man in den englischen „Normen" unter „Prüfung der Instabilität beim Gebrauch." — Neben diesen hauptsächlichen Kennzeichnungen einer Asphaltemulsion kommt noch in Betracht: die Prüfung mit bloßem Auge und dem Mikroskop, die Bestimmung des Gehaltes an Asche und anderen trockenen Substanzen, Prüfung der Klebkraft, ferner der Bruch mittels des Ringes von Gräfe. — Nicht aus allen diesen Prüfungen konnte man immer praktische Folgerungen ziehen, aber ihre Erforschung bietet noch ein wertvoll scheinendes Untersuchungsfeld. K. Fresenius.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Mikrochemische Nachweise und Bestimmungen organischer Bestandteile des tierischen und menschlichen Organismus.

Die Mikroprobe auf Aceton im Harn von J. F. Barrett[1]) beruht auf einer Fällungsreaktion mit Neßlers Reagens. Reagenzien:

[1]) Biochemical Journ. **30**, 888 (1936).

1. Neßlers Reagens nach F. C. Koch und T. L. Mc Meekin[1]), verdünnt mit gleichem Volumen Wasser. 2. 5%ige Lösung von Sulfosalicylsäure in 1%iger Natriumsulfatlösung. Geräte: Ammoniakabsorptionsapparat nach G. E. Beaumont und E. C. Dodds[2]). Er besteht im wesentlichen aus einem U-Rohr, das die Absorptionslösung enthält und dessen Ansatzröhrchen zu je einer Kugel von 8—10 *ccm* Inhalt aufgetrieben sind. Ausführung: Man bringt ungefähr 0,2 *ccm* Harn und 3 *ccm* (2) in ein Monaxprobierglas (20 × 2,5 *ccm*). Nach Zusatz eines Porzellansplitterchens verschließt man das Probierrohr mit einem Stopfen, in dessen Bohrung der mit 0,5 *ccm* (1) beschickte Absorptionsapparat sitzt, und erhitzt es langsam auf einem Sandbad, bis Dampf durch (1) zu streichen anfängt. Eine Lösung von 0,01 *mg* Aceton/*ccm* gibt bereits eine deutliche, rahmartige Fällung. Bei mehr als 1% Aceton im Harn wird die Reaktion kennzeichnend. Acetessigsäure verhält sich ebenso. Normalharn reagiert unter den Versuchsbedingungen nicht. Flüchtige reduzierende Substanzen, wie Formaldehyd, stören durch Bildung eines roten Niederschlags. In diesem Fall wiederholt man die Probe in der Weise, daß vor dem Erhitzen 1 Tropfen 1%iger Natriumhypochloritlösung hinzugegeben wird. Dadurch leidet jedoch die Empfindlichkeit. Der Nachweis läßt sich auch auf Wolframsäure-Blutfiltrate anwenden, von denen 2 *ccm* wie oben behandelt werden.

Die Mikromethode zur Bestimmung des Blutfettes von Lili Pollák[3]) ist eine Modifikation des Verfahrens von I. Bang[4]). — Reagenzien: 1. 3 Teile absoluter Alkohol und 1 Teil Äther, p. a. 2. 20%ige Natronlauge. 3. 70%ige Schwefelsäure. 4. Petroläther, 2mal destilliert (das 2. Mal über konz. Schwefelsäure; Fraktion bis zu 60°) 5. 0,1 n-Kaliumbichromatlösung: Man löst 4,9038 *g* Kaliumbichromat in 100 *ccm* Wasser und füllt mit konz. Schwefelsäure zum *l* auf. 6. 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung. 7. 10%ige Jodkaliumlösung. 8. 1%ige Stärkelösung. — Ausführung: 0,1 *ccm* Fingerbeerenblut wird mit einer Hagedornpipette entnommen, in einen Kolben gebracht, der 5 *ccm* (1) enthält; nun wird 5—6 min unter mehrmaligem Schütteln auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt, dann stehen gelassen. Das Überstehende wird durch ein fettfreies Filter in ein mit Schliffstopfen versehenes 20 *ccm*-Probierglas filtriert. Der Rückstand wird mit 2 × 5 *ccm* (1) ausgeschüttelt; die Extrakte werden in das Probierglas filtriert. Nach Zusatz von 0,3 *ccm* (2) wird auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches verseift. Man setzt 0,2 *ccm* (3) zu, erwärmt noch einige Minuten auf dem Wasserbad, fügt nachher 2—3 Tropfen Chloroform und 5 *ccm* (4) hinzu, setzt den Stopfen ein und schüttelt kräftig. Nach einiger Zeit wird das Überstehende in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen gegossen, in dem zwei weitere, mit insgesamt 5 *ccm* (4) erhaltene Extrakte aufgefangen werden. Man dampft auf einem elektrischen Wasserbad ab

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2066 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 470 (1925). — [2]) Recent advances in medicine, 7. Aufl., S. 417 (1934). — [3]) Mikrochemie **19**, 190 (1936). — [4]) Biochem. Ztschrft. **91**, 86 (1918); vergl. diese Ztschrft. **58**, 333 (1919); Biochem. Ztschrft. **91**, 224 (1918); Mikromethoden zur Blutuntersuchung, 6. Aufl. (1927).

und vertreibt die Reste des Lösungsmittels durch einen Luftstrom. Nach vollständigem Erkalten setzt man genau 5 *ccm* (5) zu, verschließt den Kolben lose und stellt ihn auf 20—25 min in einen Trockenschrank von 124°; hierbei schwenkt man nach den ersten 5 min um. Sobald sich der Kolbeninhalt auf 40° abgekühlt hat, wird er mit 50—60 *ccm* destilliertem Wasser versetzt. Hat er Zimmertemperatur angenommen, so setzt man (7) zu und titriert jodometrisch. — Berechnung:

$$\frac{(ccm\ \text{Thiosulfatlösung})_{\text{Leerwert}} - (ccm\ \text{Thiosulfatlösung})_{\text{Probe}}}{12{,}45} = mg\ \text{Fett}/0{,}1\ ccm\ \text{Blut}.$$

Die Werte sind um etwa 5% niedriger als bei der makrogravimetrischen Methode.

J. Erdös und Lili Pollák[1]) beschreiben einen Mikro-Extraktionsapparat für die Bestimmung der alkoholätherlöslichen Lipoide und die Arbeitsweise. Der Apparat (siehe Abb. 41) besteht aus einem 30 *ccm*-Kolben K, der einen eingeschliffenen 4-Kugelkühler Kk trägt. Am Hals von K sind bei E kegelförmige Einkerbungen angebracht; sie halten ein Trichterchen T, dessen Kegel mit 4—6 Löchern L versehen ist. Das Rohr von Kk endet in der Höhe des Randes von T und ist schräg abgeschliffen. K wird auf einem elektrischen Wasserbad erwärmt. — Arbeitsweise: Organe, Kot usw. werden durch eine kleine Fleischmaschine oder Mikropresse getrieben. 50—200 *mg* des Breis werden, z. B. auf der Torsionswaage, in entfettete, womöglich aschefreie Filterkegelchen[2]) eingewogen. Der Kolben wird dann mit 10 *ccm* Alkohol-Äther (3:1) beschickt, nach Einsetzen von T samt Filterkegelchen mit Kk verschlossen und auf dem Wasserbad 3 Stdn. erwärmt. Nach dem Erkalten von K wird der Extrakt in einen 30 *ccm*-Meßkolben entleert. Sodann spült man mit 3 × 5 *ccm* Alkohol-Äther nach und füllt mit dem Extraktionsmittel zur Marke auf. In 2 *ccm* der Flüssigkeit werden die „alkoholätherlöslichen Lipoide" am besten nach Lili Pollák[3]) bestimmt (Tabelle im Original). Genauigkeit ± 0,75%.

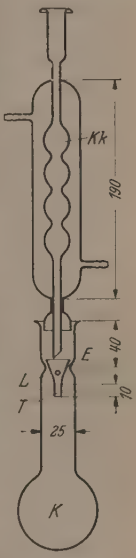


Abb. 41.

W. R. Wilson und A. E. Hansen[4]) untersuchen die Serumlipoide auf mikrogravimetrischem Wege. Die Lipoide werden nach der umgearbeiteten Methode von W. R. Bloor[5]) in Verseifbares und Unverseifbares getrennt und die Fraktionen mikrogravimetrisch nach einem Verfahren bestimmt, das demjenigen ähnlich ist, welches W. R. Wilson und J. P. Hanner[6]) für die Gesamtlipoide angewendet haben. — Reagenzien: 1. Alkohol-Äther (3:1) nach W. R. Bloor, aus reinsten,

[1]) Mikrochemie **19**, 245 (1936). — [2]) Schleicher und Schüll. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Journ. of Biol. Chem. **112**, 457 (1935/36). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **24**, 227 (1916). — [6]) Journ. of Biol. Chem. **106**, 323 (1934).

trockenen, redestillierten Präparaten hergestellt. 2. 50%ige wäßrige Kalilauge. 3. 0,1%ige Lösung von Hydrochinon in 95%igem Alkohol. Sie ist im Dunkeln aufzubewahren und beim Auftreten eines rosafarbigen Stiches zu verwerfen. 4. Konz. Salzsäure. 5. Alkoholische 0,1 n-Kalilauge, mit redestilliertem 95%igen Alkohol bereitet. 6. Petroläther, K. P. 30—58°. 50 *ccm* sollen beim Eindampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. 7. 2%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung. 8. 0,02 n-Natronlauge.

Ausführung: Man bereitet den Alkoholextrakt der Gesamtlipoide in üblicher Weise, indem man 2,5—5 *ccm* Serum oder Plasma verwendet und 1 Stde. auf dem Dampfbad oder der Heizplatte unter Rückflußkühlung erwärmt[1]). Man filtriert den Extrakt unter 3—4maligem Nachspülen mit (1) in einen 100 *ccm*-Meßkolben und bringt ihn nach dem Erkalten auf Volumen. — Verseifung und Extraktion der Gesamtlipoide. Man mißt zwei aliquote Teile des Extrakts, die je ungefähr 1 *ccm* Serum entsprechen, in zwei 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben ein, setzt je 0,1 *ccm* (2) und (3) zu und erhitzt 1 Stde. auf etwa 80°. Dann saugt man die letzten Alkoholspuren aus der noch etwas teigigen Masse schwach ab, löst die Seifen mit 3—5 *ccm* destilliertem Wasser, setzt tropfenweise (4) zu und schüttelt, bis Zusammenballung eintritt. Dann gibt man je 10—15 *ccm* (6) hinzu, verschließt die Kolben und läßt sie etwa 3 Stdn. stehen oder schüttelt sie ungefähr 20 min langsam in der Maschine. Man bringt die klare überstehende Petrolätherschicht mittels einer Tropfpipette mit Capillarspitze in ein 50 *ccm*-Zentrifugenrohr mit rundem Boden und spült mehrmals mit je 5—8 *ccm* (6) nach, wobei jeder Anteil mit der Tropfpipette zur Hauptmenge gebracht wird. Der Rückstand der Petrolätherextraktion kann verworfen werden. Wenn man aber den während der Verseifung freigewordenen Lipoidphosphor bestimmen will, bringt man den Rückstand mit aufeinander folgenden Anteilen von Alkohol und destilliertem Wasser in einen 50 *ccm*-Meßkolben, füllt bei Zimmertemperatur auf und bestimmt in aliquoten Teilen [= 10 *ccm* (entsprechend 0,2 *ccm* Serum)] den Phosphor in der Weise, wie sie unten bei „Lipoidphosphor" angegeben ist. — Abtrennung des Unverseifbaren. Man engt jeden Petrolätherauszug mittels eines Ventilators oder durch Einstellen in ein Wasserbad von 65° auf etwa 5 *ccm* ein, setzt unter Abspülen der Röhrchenwände 5 *ccm* (5), dann 5 *ccm* destilliertes Wasser zu, emulgiert mit einem Glasstab, läßt einige Minuten stehen, emulgiert wieder und spült den Glasstab mit 1—2 *ccm* destilliertem Wasser und 2—3 *ccm* Petroläther ab. Nach dem Zentrifugieren überträgt man das Überstehende mit einer Tropfpipette unter 3—4maligem Nachspülen mit 2—3 *ccm* (6) in ein tariertes Wägeglas von 15 bezw. 20 *ccm* Inhalt, dampft zur Trockne ein und wägt nach mehrstündigem Stehen im Wägeraum: Unverseifbares[2]). Zur Bestimmung der Jodzahl des Unverseifbaren bringt man den Inhalt des Wägegläschens mit 2mal

[1]) Einzelheiten siehe bei E. B. Man und E. F. Gildea, Journ. of Biol. Chem. **99**, 43 (1932/33); W. R. Wilson und J. P. Hanner, Journ of Biol. Chem. **106**, 323 (1934). — [2]) Für jede Bestimmungsserie wird eine Kontrollwägung mit einem gleich großen Wägegläschen ausgeführt.

1 *ccm* Chloroform in einen eingeschliffenen 125 *ccm*-Jodkolben und arbeitet nach der von M. Yasuda[1]) angegebenen Modifikation der Methode von K. W. Rosenmund und W. Kuhnhenn[2]). — Zurückgewinnung des Verseifbaren. Die verseifbare Fraktion im 50 *ccm*-Zentrifugenrohr wird mit 0,1 *ccm* (3) versetzt und durch Einstellen in ein Becherglas mit warmem Wasser zur Trockne abgedampft. Die letzten Alkoholspuren können vor dem völligen Eintrocknen abgesaugt werden. Die Seifen werden mit 5 *ccm* destilliertem Wasser gelöst, die Lösung wird mit 2 Tropfen (4) angesäuert, bis zum Zusammenballen der entstandenen Fällung geschüttelt und mit 8—12 *ccm* (6) versetzt. Nach Abklären oder Zentrifugieren bringt man das Überstehende mit der Tropfpipette in ein tariertes 20 *ccm*-Wägeglas unter 4—5maligem Nachwaschen mit 2—3 *ccm* (6), gibt genau 0,1 *ccm* (3) hinzu, dampft zur Trockne ein, wägt[3]) und zieht vom erhaltenen Gewicht 0,10 *mg* (Korrektur für das Hydrochinon) ab: Verseifbares (Fettsäuren) in der Probe. — Titration der Fettsäuren und Berechnung ihres mittleren Molekulargewichtes. Nach vorstehender Wägung versetzt man die Probe mit 5 *ccm* 95%igem Alkohol, erwärmt, gibt 1 Tropfen (7) hinzu und titriert in der Wärme mit (8) auf die erste bleibende Rosafärbung. Nach Abzug eines mit heißem Alkohol erhaltenen Blindwertes ergibt sich der Titrationswert der Fettsäuren. $\frac{(\text{Verseifbares in } mg) \times 1000}{20 \times (ccm\ 0{,}02\ \text{n-Lauge})}$ = durchschnittliches Molekulargewicht der Fettsäuren. — Verseifung und Rückgewinnung der Fettsäuren zur Bestimmung der Jodzahl. Man versetzt die titrierte Flüssigkeit mit 2 Tropfen (2) und 0,1 *ccm* (3) und bringt sie unter 3maligem Nachspülen mit 1 *ccm* Alkohol in einen 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben. Dann dampft man zur Trockne ein, löst die Seifen mit 2—5 *ccm* dest. Wasser, fügt 2 Tropfen (4) hinzu, schüttelt einige Augenblicke gelinde, bis sich die Fettsäuren zusammenballen, extrahiert mit (6), bringt den Extrakt in einen 125 *ccm*-Erlenmeyer-Schliffkolben und dampft wie oben zur Trockne ein. Die so abgeschiedenen Fettsäuren werden in 2 *ccm* Chloroform gelöst. In der Lösung wird die Jodzahl wie oben bestimmt; daneben wird ein Blindwert mit 30 *ccm* (6) ausgeführt. — Der Lipoidphosphor wird in aliquoten Teilen bestimmt, die 0,2 *ccm* Serum entsprechen. Das Material wird zuerst nach E. J. Baumann[4]) oxydiert und das organische Phosphat in üblicher Weise colorimetrisch bestimmt.

Von den beiden in den letzten Jahren beschriebenen cerimetrischen Mikromethoden zur Glucosebestimmung ist die von R. Vanossi und R. Ferramola[5]) als Vorarbeit zu einer cerimetrischen Umgestaltung der Blutzuckerbestimmung von H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[6])

[1]) Journ. of Biol. Chem. **94**, 401 (1931/32). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **46**, 154 (1923); vergl. diese Ztschrft. **72**, 168 (1927); Pharm. Zentralhalle **66**, 81 (1925); vergl. diese Ztschrft. **76**, 66 (1929). — [3]) Tarakorrektur wie oben. — [4]) Journ. of Biol. Chem. **59**, 667 (1924). — [5]) An. Asoc. quim. argent. **23**, 162 (1935); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **94**, 129 (1933). — [6]) Biochem. Ztschrft. **135**, 58 (1923); vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926).

gedacht. Vanossi und Ferramola lassen Ferricyankalium auf eine reine, sodaalkalische Glucoselösung im Wasserbad einwirken und titrieren nach Abkühlung das gebildete Ferrocyanid mit Cerisulfatlösung in schwefelsaurem Medium. — Reagenzien und Behelfe. 1. Alkalische Kaliumferricyanidlösung (0,005 n an Kaliumferricyanid p. a. und 0,2 n an Natriumcarbonat p. a.) ist, vor Licht geschützt, lange Zeit haltbar. Der ihr entsprechende Verbrauch an Cerisulfatlösung ist jedesmal, wie unten, zu bestimmen. 2. Cerisulfatlösungen (0,0005 n und 0,00025 n) werden durch Verdünnen einer lange Zeit titerkonstanten 0,1 n- oder 0,05 n-Lösung[1]) mit reinster n-Schwefelsäure bereitet. Die verdünnten Lösungen behalten den Titer gegenüber ihrer Stammlösung einige Stunden auf $\pm 0{,}2\%$ bei. Die 0,05 n- (oder 0,1 n-) Lösung kann mit 3. Kaliumferrocyanidlösung gestellt werden, die aus einem analysenreinen Präparat von bekanntem Krystallwassergehalt bereitet wird. (3) wird mit Schwefelsäure auf etwa n-Acidität gebracht; vor der Titration werden 4. einige Tropfen Indikator[2]) (0,1%ige wäßrige Methylviolettlösung) zugesetzt. 5. 20 n-Schwefelsäure. Probiergläser: a) 22×200 *mm*, Wandstärke 1 *mm*, b) 15×150 *mm*, Wandstärke 0,7—0,8 *mm*. Die Abmessungen sollen auf $\pm$ 0,1 *mm* genau sein. Der Titer der stark verdünnten Lösungen (2) kann in folgender Weise gestellt werden: 1. Art: Man bereitet die Lösungen frisch vor Gebrauch, wie oben angegeben, und nimmt den Titer der Urlösung (0,1 n, 0,05 n oder 0,005 n) als Grundlage. 2. Art: Man stellt die Lösung jedesmal mit einer 0,0005 n-Kaliumferrocyanidlösung, die höchstens 2 Stdn. alt und mit reinstem destillierten Wasser bereitet ist, wie folgt: Für die Titration von 0,0005 n-Cerisulfatlösung werden 20 *ccm* (3), für die Titration von 0,00025 n-Cerisulfatlösung 10 *ccm* (3) eingemessen, durch Zusatz von (5) im Ausmaß von 1/20 der Probelösung auf n-Acidität gebracht, mit 2—3 Tropfen (4) versetzt und mit (2) titriert (gegen Ende alle 1—2 Sek. 1 Tropfen unter Umschütteln), bis 1 Tropfen den Umschlag ins schwach Gelbliche erzeugt. 1—2 Tropfen Überschuß rufen Orangefärbung hervor. Vom Verbrauch ist ein Blindwert abzuziehen, den man mit demselben Volumen von (5) und derselben Tropfenanzahl von (4) wie beim Hauptversuch erhält. Es empfiehlt sich, einen Vorversuch anzustellen. — Der Bestimmungsfehler beträgt bei 0,0005 n-Cerisulfatlösung etwa 0,22%, bei 0,00025 n-Cerisulfatlösung etwa 0,37%.

Arbeitsweise für Glucosemengen von 0,003—0,03 *mg*: Das Flüssigkeitsvolumen beträgt je 6 *ccm* einschließlich der 0,85 *ccm* (1) in Röhrchen (b), die scharf gereinigt worden sind. Man erwärmt genau 5 min im Wasserbad und darf das Kochen (beim Einsetzen der Röhrchen) nicht länger als 5—10 Sek. unterbrechen. Die Röhrchen werden sofort in Wasser gekühlt, ihr Inhalt mit je 0,3 *ccm* (5) versetzt und nach Zusatz eines Tropfens (4) mit 0,00025 n-Cerisulfatlösung wie oben titriert. — Bei Glucosemengen von 0,03—0,3 *mg* arbeitet man wie oben, jedoch mit folgenden Unterschieden: 14 *ccm* Flüssigkeit einschließlich

[1]) Siehe Vanossi und Ferramola, a. a. O. — [2]) Von einer älteren Lösung (4) verwendet man eine größere Tropfenanzahl.

2 *ccm* (1) in Röhrchen (a). Man erwärmt genau 10 min; das Kochen darf nicht länger als 10—12 Sek. unterbrochen werden. Man setzt 0,7 *ccm* (5), 2 Tropfen (4) zu und titriert mit 0,0005 n-Cerisulfatlösung. In beiden Fällen führt man gleichzeitig einen Blindversuch aus. — Der Glucosefaktor von 1 *ccm* (2) ist für eine genau 0,00025 n-Lösung und 6 *ccm* Volumen = 0,0097 (bei Glucosemengen von 0,015—0,03 *mg*). Bei Glucosemengen unter 0,015 *mg* berechnet man diesen Faktor nach der Formel f = 0,01044 — 0,00047 a. [a = verbrauchte *ccm* (2)] oder mittels einer Tabelle im Original. Der Glucosefaktor für eine genau 0,0005 n-Cerisulfatlösung und 14 *ccm* Volumen beträgt für den Bereich von 0,06—0,3 *mg* Glucose 0,0192 (in *mg*). Innerhalb des Bereiches von 0,06—0,02 *mg* steigt der Faktor praktisch linear auf 0,0196 (in *mg*) und läßt sich in diesen Grenzen nach f = 0,020 — 0,00025 a berechnen. Bei Anwendung dieser Faktoren kann man die Glucose mit einem Fehler von 0,90% bestimmen (0,00025 n-Cerisulfatlösung), bezw. mit einem Fehler von 0,45% (0,0005 n-Cerisulfatlösung). Die Methode ist 3—4mal empfindlicher als das Verfahren mit jodometrischer Endbestimmung. (Zahlreiche Tabellen und Diagramme im Original.) P. Haas.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. P. Haas.

Literatur. Actualités Scientifiques et Industrielles. René Fabre, Leçons de Toxicologie. Nr. 306. XII. Phosphore. Acides et Alcalis. Marche Générale de l'Expertise. 52 Seiten. Verlag von Hermann & Cie., Paris 1935. Preis Fr. 12.—.

Verschiedentlich ist an dieser Stelle[1]) auf die französische Sammlung „Actualités Scientifiques et Industrielles" hingewiesen worden. Im Rahmen einer Reihe von Studien über Toxikologie von R. Fabre ist das vorliegende Bändchen erschienen, das den Phosphor, die Mineralsäuren und die kaustischen Alkalien behandelt. Im Anschluß daran wird in großen Zügen die Ausmittelung der Gifte besprochen. Das Bändchen enthält Namen-, Sach- und Inhaltsverzeichnis für die 12 Hefte der Sammlung Toxikologie. R. Fresenius.

Mikrochemie. Toxikologie; forensische Chemie; heilmittelchemische Nachweise und Bestimmungen. Der Mikro-Trennungs- und Analysengang der „Thalliumgruppe" von A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes[2]) wird auch zur Isolierung von Thalliumspuren aus menschlichem Gewebe verwendet.

J. Gangl und H. Dieterich[3]) widerlegen experimentell die Ansicht von D. Vitali[4]), daß Quecksilber die Reduktion des Arsens durch nascierenden Wasserstoff und damit den Nachweis und die

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **110**, 421, 424 (1937); **111**, 35 (1937). — [2]) Mikrochemie **19**, 239 (1936). W. F. Spikes, Dissertation, New York (1936). — [3]) Mikrochemie **19**, 253 (1936). — [4]) Boll. Chim. Farm. **44**, 49 (1905).

Bestimmung des Arsens nach allen auf diesem Prinzip beruhenden Verfahren behindert; nach Vitali würden vor allem die Methode von Marsh und alle sich davon ableitenden Verfahren bei Gegenwart von Quecksilber versagen. Die Verfasser führen die direkte, quantitative Arsenmikrobestimmung von J. Gangl und J. V. Sánchez[1]) in der Wärme aus und erhalten so einen quantitativen Arsenspiegel auch noch dann, wenn sie Mercurisulfat bis zum halben Gewicht des reduzierenden Zinks zusetzen[2]). Die Ausführung der Arsenbestimmung[3]) neben Quecksilber unterscheidet sich von der Bestimmung des Arsens allein in folgenden Punkten: Das Zink ist grob gepulvert. Schon nach elektrischem Erhitzen der Capillare und Kühlung läßt man die in etwa 3 n-schwefelsaurer Lösung enthaltene Probe durch den Hahntrichter langsam zufließen und regelt dabei die Entwicklungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Nach Zusatz der ganzen Lösung wird mehrmals mit kleinen Anteilen etwa 3 n-Schwefelsäure nachgespült. Zusätze und Geschwindigkeit der Nachfüllung richten sich nach der Schnelligkeit der Gasentwicklung. Wenn die Probelösung mehr als 1 *mg* Hg enthält, kann die ganze Lösung sofort zugesetzt werden. Die Gasentwicklung wird weiterhin durch vorsichtiges, langsames Erhitzen des Reduktionskolbens konstant erhalten. Bei geringen Quecksilbermengen beginnt man mit der Erhitzung nach rund 15 min, bei mehr als 1 *mg* Hg sofort nach Zufließen der Lösung. Sollte bei größerem Quecksilbergehalt plötzlich lebhafte Wasserstoffentwicklung auftreten (bei etwa 70°), so ist der Brenner zu entfernen und der Kolben durch Auflegen der Hand zu kühlen. Die Gegenwart auch ganz geringer Quecksilbermengen läßt sich durch den Verlauf der Gasentwicklung und durch die kennzeichnende Amalgamierung des Zinks vermuten. Die Erhitzung wird schließlich zum Sieden gesteigert und dauert so lange, bis die gesamte Reduktionsdauer etwa 1 Stde. beträgt. Der Versuch ist unter Verwendung der mehrfachen Zinkmenge immer dann zu wiederholen, wenn beim Zusatz der schwefelsauren Lösung keinerlei Gasentwicklung merkbar ist. Die titrimetrische Endbestimmung des im Spiegel enthaltenen Arsens geschieht wie bei Gangl und Sánchez; bei Verwendung von 10 *g* Zink ist 1 Teil Arsen neben 10000000 Teilen Mercurisulfat quantitativ bestimmbar; das qualitative Grenzverhältnis ist 1:100000000 (Tabellen im Original).

Eine Vorstudie zum mikrochemischen Nachweis von Arsen bei gerichtschemischen Untersuchungen machen A. Martini und B. Berisso[4]) an Organen von Meerschweinchen, die mit kleinster letaler Arsenikdosis vergiftet wurden. Die einzelnen, zerkleinerten Organe werden durch Verrühren und 15—20 min langes Stehenlassen mit je 20 Teilen Wasserstoffperoxyd Merck und 30%iger Natronlauge aufgeschlossen. Je 1 Tropfen der erhaltenen Arsenatlösung wird auf dem Objektträger mit konz. Salzsäure versetzt und angesäuert, worauf mit

[1]) Diese Ztschrft. **98**, 81 (1934). — [2]) Unter den Versuchsbedingungen (siehe unten!) 1 *g* Mercurisulfat. — [3]) Das Original enthält eine Zeichnung des vollständig aufgebauten Apparates von Gangl und Sánchez (a. a. O.). — [4]) Mikrochemie **19**, 181 (1936).

einem der Tropfen die Krystallfällung mit Caesium- und Magnesiumchlorid[1])*) (mit Chinolin anstatt Pyridin) angestellt wird. Mit je einem der anderen Tropfen kann die noch empfindlichere Krystallfällung mit Jodkalium und Chinolin[2])*) oder Urotropin[2])*) ausgeführt werden. Letztere hat eine Erfassungsgrenze von 0,0004 γ As (Einzelheiten sind im Original enthalten). Werden Parallelproben mit konz. Salpetersäure aufgeschlossen, dann mit 30%iger Natronlauge versetzt und dem oben erwähnten Nachweis unterzogen, so erhält man nach $^1/_4$ Stde. positive Ergebnisse. Sogar diejenigen Organe, die nach Arsenvergiftung bekanntermaßen am wenigsten Gift enthalten, reagieren nach dem erwähnten Verfahren durchweg positiv.

Da die Ätzprobe in der forensischen Chemie kein geeignetes Beweismaterial liefert, weist W. Paul[3]) das Fluor mikrochemisch durch Emissionsspektranalyse nach. Das im Probematerial nachzuweisende Fluor wird in einer Spezialapparatur in Siliciumfluorid übergeführt. Dieses wird im Stickstoffstrom abdestilliert und durch ein Bleioxydrohr in einige Tropfen Kalilauge eingeleitet, die sich in einem Becherchen mit Deckel aus Bleioxyd-Borsäureglas befinden. Das durch die Hydrolyse entstandene Kaliumsilicat wird mit Becher, Deckel und Einleitungsrohr in einem Pt-Tiegel zu einem homogenen Glas verschmolzen. In diesem wird der Siliciumgehalt emissionsspektralanalytisch nachgewiesen.

Zur Bestimmung kleinster Mengen von flüchtigen Bromiden zieht Fr. L. Hahn[4]) sein Absorptionsverfahren von Gasen und Dämpfen[5]) heran. Als Beispiel wird eine Bestimmung von kleinsten Mengen gelösten oder adsorbierten Bromäthyls in physiologischen Substraten angegeben. Das Halogenalkyl wird aus dem erwärmten Material durch einen Luftstrom ausgetrieben und mit wenig Wasserdampf in ein glühendes Quarzrohr geleitet; dort wird das Brom als Bromwasserstoff abgespalten, der in dem angeschlossenen Kühler von dem sich kondensierenden Wasser vollständig aufgenommen wird. Im Destillat wird das Brom nach Fr. L. Hahn[6]) colorimetriert. Apparat (Abb. 42, S. 320): In den Kopf eines Normalschliffes R ist 1. ein rechtwinkliges Einleitungsrohr mit kleiner Auftreibung am waagerechten Schenkel eingeschmolzen, 2. ein aufwärts und dann unter rechtem Winkel waagerecht verlaufendes Ableitungsrohr, das in einem Kegelschliff endet, angeschmolzen. An R können beliebig viele Wägerohre mit rundem Boden angesetzt werden. Jedes Wägerohr ist mit aufgeschliffener Kappe versehen, so daß man eine Reihe von Proben wägen, sie rasch mit Kohlensäureschnee-Aceton einfrieren, aufbewahren und der Reihe nach analysieren kann. Etwa in der Mitte des Ableitungsrohres ist das Ablaufrohr des offenen Tropftrichters T angeschmolzen. Es empfiehlt sich, das Ab-

[1]) A. Martini, Mikrochemie **8**, 143 (1930); vergl. diese Ztschrft. **99**, 205 (1934). — *) Mikrophotographie im Original. — [2]) A. Martini, Revista de la Univ. de Córdoba **12**, Nr. 10, 12 (1925). — [3]) Chem. Ztg. **60**, 835 (1936). — [4]) Mikrochemie **20**, 239 (1936). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 579 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 216 (1931). — [6]) Mikrochemie **17**, 222 (1935); vergl. diese Ztschrft. **108**, 39 (1936/37).

laufrohr an der Stelle U zwischen dem Hahn und T zu durchschneiden und hier ein Capillarschlauchstück mit Schraubenquetschhahn einzuschalten. (Der Hahn dient nur zum völligen Öffnen und Schließen.) Die durch einen Schraubenquetschhahn eintretende Luft nimmt das aus T ablaufende Wasser, das am Anfang des aufgeschliffenen Quarzrohrs Q verdampft, in kleinen Tröpfchen mit. Der aufgeschliffene, senkrecht absteigende Schlangenkühler K hat ein so enges Rohr, daß die Wassertropfen den Querschnitt völlig und kettenförmig ausfüllen. Alle Schliffe tragen Federklammern.

Ausführung: Zu Beginn des Versuches setzt man ein leeres Rohr an R an, erhitzt den mittleren Teil von Q durch einen starken Schnittbrenner unter einem Asbestkästchen auf lebhafte Rotglut und regelt den Wasserzufluß, z. B. auf etwa 0,5 *ccm*/min. Nun schließt man den Hahn,

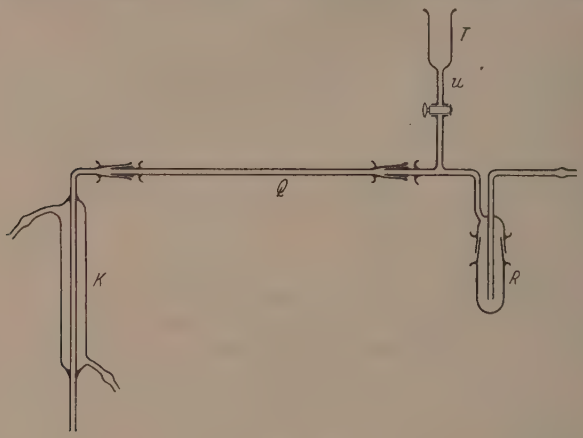


Abb. 42.

setzt das gefüllte Rohr bei R an und öffnet den Hahn wieder. Je nach dem Material und der erwarteten Menge an flüchtiger Substanz leitet man entweder zuerst in der Kälte Luft durch und erhitzt das Gefäß an R später allmählich oder man erhitzt das Gefäß sogleich im Wasserbad; zuletzt wird es in jedem Fall eine Zeitlang im siedenden Wasserbad erwärmt. Von dem in einem Probierglas aufgefangenen Kondensat kann man entweder Anteile oder die Gesamtmenge auf Bromid prüfen. Bei sehr kleinen Brom-Mengen empfiehlt es sich, das Kondensat mit 1 Tröpfchen Natronlauge zu versetzen und stark einzuengen. Die organischen Nebenprodukte behindern die Bromcolorimetrie nicht (Eichkurve im Original).

Von 5—100 γ Bromid in je 0,5—1 *g* Blut oder Gehirn werden 95 bis 96% wiedergefunden, von noch kleineren Halogenidmengen etwa 90%. Nach Versuchen von M. Tiffeneau und D. Broun lassen sich Propylbromid und i-Propylbromid ebenso bestimmen. Einige γ Äthylbromid lassen sich im Hirn narkotisierter Mäuse leicht nachweisen.

P. Haas.

Ein Arbeitsgang zur Feingehaltsbestimmung von Schmuck-Platinlegierungen.

Von

H. Holzer und E. Zaussinger.

Aus dem Punzierungsamt in Wien.

[Eingegangen am 23. November 1937.]

Vorliegende Arbeit versucht, die quantitative Analyse der Schmuckplatinlegierungen, der in der Fachwelt wegen der vielseitigen Anwendbarkeit der Platinmetalle großes Interesse entgegengebracht werden dürfte, nach neuen Gesichtspunkten zu bearbeiten.

Es ist auffällig, daß über dieses Thema im neueren Schrifttum im Vergleich zu anderen Elementen oder Elementgruppen wenig zu finden ist. Es soll an dieser Stelle nicht nach den Gründen dieses Umstandes gesucht werden. Zum Teil liegen sie sicher in der äußerst schwierigen Trennbarkeit der Platinmetalle, die durch ihre chemische und physikalische Ähnlichkeit sowie durch das Auftreten von induzierten Reaktionen bei Verwendung mancher Reagenzien verursacht wird.

In den Punzierungsgesetzen[1]) der meisten europäischen Staaten herrschen über die Bewertung der Platinmetalle verschiedene Auffassungen. Während die einen sämtliche Platinmetalle mit Ausnahme des Palladiums als dem Platin gleichwertig anerkennen, setzen die anderen Staaten nur das Iridium diesem gleich. Es wäre sehr wünschenswert, wenn in dieser Hinsicht eine einheitliche Auffassung erzielt werden könnte oder zumindest in allen Staaten nicht nur das Iridium, sondern auch das Rhodium dem Platin gleichgestellt würde. Denn erstens sind beide Metalle schwierig und nur mit größeren Kosten und Zeitverlust scheidbar, so daß sämtliche von uns untersuchten Hartplatinlegierungen des Handels neben Iridium beträchtliche Rhodiummengen enthielten. Zweitens sind Rhodium und Iridium dem Geldwert nach ungefähr gleich, so daß auch diesbezügliche Bedenken nicht stichhaltig sind. Drittens ist vom legierungstechnischen Standpunkte das Rhodium als härtende Beilegierung dem Iridium fast ebenbürtig und ist allein befähigt, den matten grauen Ton der Platinlegierungen bei Erhaltung einer entsprechenden Härte

[1]) Unter Punzierungsgesetzen versteht man die gesetzlichen Vorschriften zur Regelung des Feingehaltes von Gold- und Silberwaren durch amtliche Stempelung.

weiß zu färben. Viertens wäre bei einer möglichen Bestimmung der Summe von Rhodium und Iridium der Analysengang bedeutend vereinfacht und abgekürzt. Die beiden anderen Platinmetalle, Osmium und Ruthenium, sind in den Schmuckplatinen nur in Spuren enthalten. Wenn sie in größerer Menge in einer Legierung vorhanden sind, machen sie diese im Feuer unverarbeitbar; sie sind somit für die Schmuckindustrie unerwünscht.

In allen Punzierungsgesetzen ist eine große Genauigkeit der Feingehaltsbestimmungen vorgeschrieben. Allerdings ist von gesetzgeberischer Seite keine brauchbare Bestimmungsnorm, wie dies bei Gold- und Silberlegierungen in allen Ländern der Fall ist, festgelegt worden. Die Gründe dieser Tatsache liegen sicher einerseits in den oben angeführten Ursachen, andererseits in der mühevollen Untersuchung dieser Metalle, denen mit den verhältnismäßig einfachen Hilfsmitteln, die zur Feingehaltsbestimmung von Gold- und Silberlegierungen genügen, nicht beizukommen ist. Es ist deshalb verständlich, wenn die hochentwickelte Edelmetallindustrie, die gegenwärtig selbst noch nach veralteten Methoden analysiert, nach einem entsprechenden Untersuchungsgang der Platinlegierungen verlangt.

Wir waren bestrebt, in unserer Arbeit der Praxis möglichst nahe zu kommen, und verwendeten deshalb Platinlegierungen von bekannter Zusammensetzung, die z. T. selbst hergestellt, z. T. von Legieranstalten in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden waren.

Zur Erprobung der Methode benutzten wir natürlich chemisch reine Lösungen der Metalle von bekanntem Gehalt, die dem jeweiligen Bedarf entsprechend miteinander vermischt wurden. Da häufig absichtlich oder unabsichtlich den Schmuckplatinlegierungen unedle Metalle beilegiert werden, wurde auf die Anwesenheit der in den Legierungen meist vorkommenden unedlen Metalle Rücksicht genommen. Der Analysengang wurde vor einigen Jahren ausgearbeitet und an den verschiedensten Platinmetall-Legierungen und Lösungen erprobt. Seine Veröffentlichung wurde aber durch die bei der Rhodium-Iridium-Trennung auftretenden Schwierigkeiten, die erst in letzter Zeit überwunden werden konnten, verzögert.

Es ist selbstverständlich unmöglich, in diesem Rahmen Analysengänge für jede der zahlreichen Typen platinhaltiger Legierungen zu bringen. Unsere Hauptaufgabe war es, ein möglichst vollständiges Bild über die Trennungsvorgänge der Schmuckplatinlegierungen zu geben.

Übersicht über die gebräuchlichsten Trennungsmethoden der Platinmetalle.

Es sollen nur die gebräuchlichsten Trennungsmethoden angeführt werden, denn die Zahl der bereits auf diesem Gebiet zu einem früheren Zeitpunkt erschienenen Arbeiten ist verhältnismäßig groß, aber nur wenige

von ihnen liefern gute Ergebnisse. Die Unsicherheit und Ungenauigkeit einzelner Methoden mag vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß teils die chemischen Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen zu wenig bekannt waren, teils den Forschern nicht genügend reine Metalle zur Verfügung standen.

a) Dokimastische Methoden.

Obwohl von einer Trennungsmethode im strengen Sinn nicht gesprochen werden kann, sei die dokimastische Platinbestimmung, wie sie in vielen Probierlaboratorien immer noch vorgenommen wird, als erste besprochen.

Diese Probe wird derart durchgeführt, daß man eine bestimmte eingewogene Menge einer Platinlegierung, deren ungefähren Feingehalt man vorher annähernd bestimmt, mit einer genau abgewogenen, auf das vorhandene Platin bezogenen 6—10fachen Feingoldmenge versetzt und hierauf mit der notwendigen, auf das Gesamtgewicht bezogenen Menge Feinsilber quartiert. Die gewogenen Metalle werden zweckmäßig in eine Bleifolie gehüllt, auf ein Schälchen aus Knochenasche (Kapelle), auf der sich die 4—8fache, auf das Gesamtgewicht der Metalle bezogene Probierbleimenge befindet, gebracht und im hintersten, heißesten Teil der Muffel abgetrieben. Das zurückbleibende Platin-Gold-Silber-Korn wird abgebürstet, unter öfterem Ausglühen gestreckt, zu einem Röllchen geformt und mit kochender konz. Schwefelsäure solviert, wobei alles vorhandene Silber und meist das ganze Palladium in Lösung geht. Die zurückbleibende Gold-Platin-Legierung wird von der Säure befreit, gewaschen, ausgeglüht und gewogen. Nach dem Wägen wird wieder mit der nötigen Feinsilbermenge quartiert und abermals abgetrieben. Das nach diesem Vorgang erhaltene Korn wird nach dem Reinigen und Strecken zuerst in Salpetersäure von 24° Bé und hierauf in einer solchen von 33° Bé je 15 min lang gekocht; dabei werden das vorhandene Silber und Platin vom Gold geschieden. Dieser Vorgang ist so oft zu wiederholen, daß das dabei entstehende Goldröllchen gewichtskonstant bleibt. Es ist klar, daß dieser Analysengang keineswegs Anspruch auf eine Trennungsmethode der Platinmetalle erheben kann, denn im besten Falle ist damit eine Scheidung vom Palladium zu erreichen. Andererseits gehen aber auch mit dem Palladium geringe Mengen Platin und Rhodium in die schwefelsaure Lösung. Die nach der Solvation des Silbers und nach dem zweiten Abtreiben erhaltene Bleilegierung enthält nach dem Erstarren außer Platin und Gold noch etwas Palladium und Rhodium in fester Lösung, Iridium und Ruthenium jedoch nur mechanisch äußerst fein verteilt. Daher gehen beim Auflösen dieser Legierung in heißer Salpetersäure die vier erstgenannten Metalle teilweise in Lösung, während Iridium und Ruthenium zum größten Teil ungelöst zurückbleiben. Etwa vorhandenes

Osmium wird schon beim Abtreiben teilweise als Osmiumsäure verflüchtigt; daher ist diese Bestimmungsmethode bei Anwesenheit von mehreren Platinmetallen vollkommen unbrauchbar[1]).

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, die dokimastischen Arbeitsmethoden mit analytischen zu vereinigen[2]), doch besitzen diese Studien wohl nur mehr geschichtliches Interesse. Bei Feingehaltsbestimmungen von Silber, Gold und Platin in Gekrätzen, Schliffen und Legierungen wird heute noch die dokimastische Bestimmung angewendet, wenn Platin höchstens bis zu 25% im Untersuchungsgut vorhanden ist. Daß auch in diesem Fall keine genaue analytische Trennung durchgeführt werden kann, ist klar, die erzielten Resultate sind aber den Edelmetall-Einlösestellen hinreichend, um das eingebrachte Gut zu bewerten[3]).

b) Chloroplatinatfällung.

Nach C. Claus[4]), E. Leidié und L. Quennessen[5]) wird bei der Analyse von Platinlegierungen das Platin als Chloroplatinat gefällt. Der Grundgedanke dieser Reaktion beruht auf der möglichen Trennbarkeit des Platins von Palladium, Rhodium und Iridium mittels konz. Ammoniumchlorid-Lösung, wenn vorher diese Metalle auf die dreiwertige Stufe reduziert werden. Dieser Analysengang konnte sich trotz seiner vielen Fehlerquellen wegen seiner bequemen Handhabung bis in die neueste Zeit behaupten. Die Unstimmigkeiten werden hauptsächlich durch die Verunreinigung des Chloroplatinats mit Rhodium, Iridium und im geringeren Ausmaß mit Palladium sowie durch die meßbare Löslichkeit des Chloroplatinats selbst verursacht. Alle Versuche, diese Fehlerquellen zu vermeiden, sei es durch Anwendung einer konz. Lösung des Fällungsmittels, sei es durch Reinigung des Niederschlages durch Umkrystallisieren, vermehrten bei Erzielung eines genaueren Ergebnisses der einen Anaylsenkomponente den Fehler bei der anderen, so daß eine gegen-

---

[1]) Chaudet, Probierkunst, deutsche Bearbeitung von C. Hartmann (1838—1862); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **35**, 75 (1896). — L. Schneider, Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der mont. Hochschulen zu Leoben und Pribram **61** (1913). — W. Truthe, Ztschrft. für anorg. Chem. **154**, 413 (1926); vergl. diese Ztschrft. **95**, 351 (1933). — [2]) K. Hradecky, Österr. Chem.-Ztg. 1920, Nr. 22, 23, 24, daselbst reichliches Schrifttum. — W. Graulich, Österr. Chem.-Ztg. **33**, 2 (1930). — [3]) E. Priwoznik, Österr. Ztschrft. für Berg- und Hüttenwesen **43**, 272 (1895); vergl. diese Ztschrft. **35**, 73 (1896). — H. Rößler, Chem.-Ztg. **24**, 733 (1900). — L. Schneider und F. Kietreiber, Wien, Hof- und Staatsdruckerei 1903. — L. St. Rainer, Österr. Ztschrft. für Berg- und Hüttenwesen **61**, 141 (1913). — L. Schneider, a. a. O. — W. O. Schotte, Jahrbuch f. Berg- und Hüttenwesen in Sachsen 1914, S. 173 u. 1919, S. A. 121. — [4]) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle (1854); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **5**, 117 (1866). — [5]) E. Leidié, Compt. rend. **131**, 888 (1900); Bull. soc. chim. de Paris [3] **25**, 9 (1901). — E. Leidié und L. Quennessen, Bull. soc. chim. de Paris [3] **25**, 840 (1901).

seitige Aufhebung der möglichen Fehler nur dem Zufall anheim gestellt bleibt. Es wurde deshalb schon frühzeitig nach neuen Methoden, die diese Mängel abstellen, gesucht. W. Gibbs[1]) versucht eine Verbesserung der Platin-Iridium-Trennung zu erzielen, indem er aus einer natriumcarbonat-alkalischen, mit Natriumnitrit versetzten Lösung das Platin mit Na_2S ausfällt, während das Iridium ein lösliches Doppelnitrit bildet.

Als zweite Methode beschreibt er die Fällung des Iridiums mit Luteokobaltchlorid; dabei bleibt das Platin in Lösung. H. Sainte Claire Deville und J. S. Stas[2]) schmelzen die zu untersuchenden Legierungen mit der etwa 10fachen Menge Blei, wobei sich eine in Königswasser lösliche Platin-Blei-Legierung bildet und das Iridium als krystallinisches Pulver ungelöst zurückbleibt. R. Gilchrist[3]) modifiziert diese Methode, läßt aber die Frage offen, ob sie bei Legierungen, die mehr als 20% Iridium enthalten, mit Erfolg anwendbar ist. Schließlich sei auf die Arbeit von I. Wada und T. Nakazono[4]) verwiesen, die das Platin mit TitanIII-sulfat reduzieren.

Die gleichen Schwierigkeiten wie bei Iridium sind auch bei der Trennung des Rhodiums von Platin zu finden. Gibbs[5]) versucht ebenfalls mit Luteokobaltchlorid eine Trennung des Platins von Rhodium durchzuführen, während W. v. Schneider[6]) die Scheidung der Metalle durch Fällung der Hauptmenge des Rhodiums mit Natronlauge und darauffolgende Abscheidung des Platins mit Ammoniumchlorid zu erreichen sucht. In ihrer klassischen Arbeit über das internationale Urmeter in Paris setzen sich Sainte Claire Deville und Stas[7]) mit den Fehlerquellen der Chloroplatinatfällung auseinander und zeigen, daß vor allem das Rhodium hartnäckig am Ammoniumchloroplatinat haftet. Sie versuchen das mitgefällte Rhodium durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat zu entfernen, gelangen aber trotz öfterer Wiederholung des Vorganges nur zu Näherungswerten. Die Fehler dieser Methode werden einerseits verursacht durch die geringe Löslichkeit des Platins in der $KHSO_4$-Schmelze, andererseits dadurch, daß das Rhodium niemals völlig in Lösung geht.

Mittels Ammoniumchlorids scheint am ehesten Palladium von Platin scheidbar zu sein. Außerdem verfügt die Edelmetallchemie über eine Reihe von spezifischen Reagenzien, die diese Trennung leicht durchführbar machen. Am gebräuchlichsten ist das von M. Wunder und V. Thüringer[8]) empfohlene Dimethylglyoxim, das Palladium quantitativ

[1]) Americ. Journ. Sci. [2] **34**, 341 (1862); [2] **37**, 57 (1864); vergl. diese Ztschrft. **5**, 132, 136 (1866). — [2]) Proc. verb. d. séances de 1877. — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 2820 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 406 (1924). — [4]) Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **1**, 139 (1923); vergl. diese Ztschrft. **80**, 69 (1930). — [5]) a. a. O. — [6]) Ann. der Chem. **5**, 261 (1867); vergl. diese Ztschrft. **7**, 262 (1868). — [7]) a. a. O. — [8]) Diese Ztschrft. **52**, 101, 660 und 740 (1913).

fällt. Beide Autoren trennen zuerst das Platin vom Palladium mittels Ammoniumchlorids und fällen dann das kochende Filtrat mit Dimethylglyoxim. Allerdings kommt es in der heißen Lösung häufig zur Mitfällung von Platin, so daß C. W. Davis[1]) die Methode abgeändert hat und die Fällung aus kalter Lösung vornimmt. In einer früheren Arbeit konnte der eine[2]) von uns nachweisen, daß die Mitfällung des Platins auch auf den als Lösungsmittel des Reagenses eingebrachten Alkohol zurückzuführen ist; er nimmt daher die Fällung bei etwa 60° mit einer kochenden wäßrigen Lösung von Dimethylglyoxim vor und filtriert, nachdem die Lösung auf etwa 15° abgekühlt worden ist. Andere Reagenzien zur Palladiumfällung werden kaum mehr angewendet.

c) Hydrolytische Fällungsmethoden.

Die Bildung von unlöslichen Hydroxyden der Platinmetalle ist schon lange bekannt, denn schon vor beinahe 100 Jahren wurde eine Platin-Rhodiumtrennung mittels Kalkmilch versucht[3]). F. Mylius und A. Mazzuchelli[4]) verwendeten zu diesem Zwecke eine bicarbonatalkalische Lösung bei Gegenwert von Bromwasser. E. Wichers[5]) fällt mit Bariumcarbonat aus kochender Lösung. Eine einwandfreie Trennung war mit diesen Reaktionen aber nicht erzielbar, da die Niederschläge mehr oder weniger mit anderen Platinmetallen verunreinigt waren. Eine Voraussetzung haben sie gemeinsam, daß immer nur das Platinmetall ausfällt, während das Platin selbst in Lösung bleibt.

Die auf diesem Gedanken aufgebauten neueren Arbeiten waren erfolgreich und konnten befriedigende Ergebnisse bei der Trennung der Platinmetalle erzielen. L. Moser und H. Hackhofer[6]) sowie L. Moser und H. Graber[7]) wenden zur Trennung des Iridiums bezw. Rhodiums von Platin ein System von Bromid-Bromat an, also oxydierende Hydrolyse. Es bildet sich durch die Reaktion von Säure-Bromid-Bromat schließlich ein Gleichgewicht, dessen noch im Säurenbereich liegender p_H-Wert die Hydrolyse der Platinmetalle verursacht, wobei Platin aber in Lösung bleibt. Die quantitative Fällung des Iridiums tritt sofort nach Erreichung des Gleichgewichtes ein, während die vollständige Abscheidung des Rhodiums erst nach 1—2stündigem Kochen erfolgt. Beide Methoden wurden von uns übernommen und mit einer Abänderung zur rascheren Abscheidung des Rhodiums mit Erfolg verwendet. Eine genaue Beschreibung dieses Arbeitsganges folgt an anderer Stelle weiter unten.

---

[1]) Bur. mines Reports of Investigations Nr. 2351 (1922). — [2]) H. Holzer, diese Ztschrft. **95**, 392 (1933). — [3]) F. Döbereiner, Ann. der Chem. **14**, 251 (1835). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **89**, 1 (1914); vergl. diese Ztschrft. **55**, 273 (1916). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 1818 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 284 (1925). — [6]) Monatsh. f. Chem. **59**, 44 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 380 (1933). — [7]) Monatsh. f. Chem. **59**, 61 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 382 (1933).

R. Gilchrist und E. Wichers[1]), die in der letzten Zeit umfangreiche Studien über die Trennung der Platinmetalle veröffentlicht haben, benutzen dabei ebenfalls die Hydrolyse. Sie ermittelten die p_H-Werte, bei denen die einzelnen Metalle gefällt werden. Die Fällung tritt für Osmium zwischen den p_H-Werten 1,5 und 6, für Iridium zwischen 4 und 6 ein, während Rhodium, Ruthenium und Palladium bei dem p_H-Wert 6 gerade noch fallen, jedoch im alkalischen Bereich unter p_H 8 leichter abgeschieden werden. Ein höherer Grad von Alkali stört zwar die Abscheidung der Metalle nicht, verunreinigt aber den Niederschlag durch mitgefälltes Platin. Als wünschenswert für eine gemeinsame Fällung der Metalle wird ein p_H-Wert von 6 angenommen. Außer der Einstellung eines bestimmten p_H-Wertes ist die Anwesenheit eines oxydierenden Agens notwendig. Diese Forscher verwendeten ebenfalls Natriumbromat, denn nur das Rhodium IV und Iridium IV fallen quantitativ. Die Analyse wird nun auf folgende Weise durchgeführt: Die schwach salzsaure Lösung, welche Platin und Platinmetalle enthält, wird zum Sieden erhitzt und mit einer 10%igen Natriumbromatlösung versetzt. Nun wird durch tropfenweise Zugabe einer 10%igen Natriumbicarbonatlösung der zur Fällung günstige p_H-Wert eingestellt. Zur Nachprüfung der Acidität der Lösung läßt man eine 0,04%ige Brom-Kresol-Purpurlösung über einen Glasstab laufen, der mit der Probelösung befeuchtet ist. Schlägt die Farbe des Indikators von Gelb nach Blau um, so wurde eine genügende Menge Natriumbicarbonatlösung zugesetzt. Man gibt hierauf nochmals Bromat zu, kocht auf und bestimmt abermals die Acidität. Dies wird wiederholt, bis die Acidität gleich bleibt. Hierauf wird nochmals einige Minuten aufgekocht und filtriert. Das im Filtrat verbleibende Platin wird aus einer schwach salzsauren, kochenden Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das geglühte Platin, das noch etwas Schwefel zurückhält, wird in Königswasser gelöst, mit Salzsäure abgeraucht und mit Natriumacetat und Ameisensäure zu Metall reduziert. Der Niederschlag wird dagegen samt dem Filter in Schwefelsäure aufgelöst; man verdünnt und fällt hierauf das Palladium mit Dimethylglyoxim. Im Filtrat verbleiben Rhodium und Iridium, die nach einer von I. Wada und T. Nakazono[2]) gefundenen, von R. Gilchrist[3]) weiter ausgebauten Methode getrennt werden. Die Lösung von Rhodium und Iridium wird unter Kochen mit Titan III-chlorid versetzt, das nur Rhodium reduziert. Zur vollständigen Durchführung der Trennung muß die Reduktion nach Lösung des Niederschlages in konz. Schwefelsäure wiederholt werden. Der Niederschlag wird hierauf abermals gelöst, durch Zugabe von Salzsäure in das Chlorid

[1]) R. Gilchrist, Bureau Standards Journ. Research Paper **12**, 291 (1934). R. Gilchrist und E. Wichers, IX. Congresso International de Quimica Madrid (1934); auch Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2565 (1935); vergl. diese Ztschrft. **109**, 123 (1937). — [2]) a. a. O. — [3]) a. a. O.

übergeführt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Bestimmung des Iridiums ist etwas umständlich, denn es ist notwendig, das im Filtrat vorhandene Titan durch Kupferron zu fällen. Nach Zerstörung des Kupferron-Überschusses kann das Iridium durch Hydrolyse gefällt werden. Einfacher ist es, das Rhodium und Iridium enthaltende Filtrat in zwei gleiche Teile zu teilen, in einem die Summe der beiden Metalle zu bestimmen, im anderen das Rhodium zu ermitteln und Iridium aus der Differenz zu errechnen. Es sei gleich hier bemerkt, daß es uns trotz genauer Befolgung der beschriebenen Versuchsbedingungen nie möglich war, das Rhodium titanfrei zu erhalten, so daß eine Verbesserung dieser Methode als notwendig erschien.

Experimentelles.

Versuchsmaterialien und ihre Vorbereitung zur Analyse.

Wie schon eingangs erwähnt, benutzten wir zur Erprobung der Methodik Lösungsgemische von bekanntem Gehalt. Sie wurden von uns z. T. aus reinem Metall, z. T. aus chemisch reinen Salzen bereitet. Später verwendeten wir Legierungen, und zwar dem Feingehalt der Schmuckplatine entsprechend mit 95% Platin, und abwechselnd mit je 5% Rhodium, 5% Gold, 5% Kupfer, bezw. 90% Platin, 10% Iridium und schließlich solche mit 80% Platin und 20% Iridium. Diese Legierungen wurden z. T. selbst hergestellt, z. T. von Legieranstalten bezogen. Im übrigen wurden verschiedene Handels- und Juwelierplatine, hauptsächlich solche, die in der Praxis verarbeitet werden, untersucht. Sehr lehrreich war die Analyse der sogenannten Feilungsplatine, die durch Zusammenschmelzen des bei der Verarbeitung abfallenden Platins hergestellt werden. In diesen sind außer den meisten Platinmetallen gewöhnlich noch Gold, Silber, Kupfer, Eisen und Nickel enthalten. Die Bestimmung des Osmiums und Rutheniums wurde in dieser Arbeit vernachlässigt, da die gegenwärtigen Schmuckplatine aus technischen Gründen diese beiden Metalle in kaum nennenswerter Menge enthalten.

Bevor man zur Analyse schreitet ist es zweckmäßig, die Legierung qualitativ zu untersuchen. Der eine von uns hat an einer anderen Stelle[1]) über ein Verfahren berichtet, das auf Grund von Krystallfällungen und Tüpfelmethoden rasch eine Übersicht über die in einer Legierung vorhandenen Metalle ermöglicht. F. Goldberger und O. Kienberger[2]) verwendeten eine auf der Strichprobe aufgebaute qualitative Prüfung. Schließlich sei noch K. Hradecky[3]) erwähnt, der außer einer eingehenden Beschreibung der Strichprobe das Erkennen einzelner Edelmetalle auf dem

[1]) R. Strebinger und H. Holzer, Mikrochemie **8**, 265 (1930); vergl. diese Ztschrft. **94**, 114 (1933); hier ist irrtümlich Mikrochemie **7** statt **8** angegeben. — [2]) Mikrochemie **10**, 397 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 114 (1933). — [3]) Strichprobe der Edelmetalle, Wien 1930 bei Julius Springer.

Probierstein schildert. Mit Hilfe der Strichprobe wird also festgestellt, ob eine schwer oder leicht angreifbare Legierung vorliegt. Schwerlöslich sind nur Legierungen mit einem Gehalt von über 15% Iridium oder Osmiridium, während alle übrigen Legierungen verhältnismäßig leicht in Lösung zu bringen sind. Rhodoplatine mit mehr als 5% Rhodium werden in der Edelmetallindustrie seltener verwendet. Leichtlöslich sind Palladoplatine sowie solche, denen Gold oder Kupfer beilegiert ist.

Ist nun der Typus des Platins festgestellt, so wird zur Vorbereitung der Probe geschritten. Um eine rasche Lösung des Materials zu erzielen, ist es unbedingt notwendig, dieses in einem Streckwerk papierdünn auszuwalzen. Es wird hierauf durch Schaben von den oberflächlichen Verunreinigungen befreit, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, schließlich in Alkohol entfettet und über einer Flamme getrocknet. Es werden je nach Zusammensetzung der Legierung 0,2—0,4 *g* abgewogen und in ein 400 *ccm* fassendes Becherglas gebracht. Zur Lösung verwenden wir Gemische von Salzsäure und Salpetersäure von verschiedener Zusammensetzung. Leicht angreifbare Legierungen werden mit 20—30 *ccm* eines Gemisches von 5 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure versetzt und bis zur Lösung auf offener Flamme gekocht; dies ist je nach Zusammensetzung der Legierung in 15—60 min zu erreichen. Schwer angreifbare Legierungen müssen fraktioniert gelöst werden; man versetzt sie mit einem Gemisch von 8 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure und kocht bis zum Unwirksamwerden der Säure (Aufhören der Gasentwicklung). Das Gelöste wird nun in ein Becherglas abgegossen und die zurückbleibende Legierung abermals mit dem Säuregemisch behandelt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis das ganze Metall in Lösung gegangen ist; er kann je nach der Zusammensetzung der Legierung bis zu vier Arbeitstagen dauern. Die Lösung wird nun in beiden Fällen auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und mit Salzsäure bis zum Verschwinden der NO_2-Dämpfe abgeraucht. Um eine Zersetzung der Chloride beim Eindampfen zu verhindern, werden der Lösung einige Krystalle Natriumchlorid zugesetzt. Nach dem Abrauchen wird mit Wasser aufgenommen und auf etwa 50—100 *ccm* verdünnt. Bei den schwer angreifbaren Legierungen ist es notwendig, nach dem Verdünnen zu filtrieren. Einerseits könnten kleine Iridiumflitter ungelöst zurückbleiben; andererseits wird durch das lange Kochen mit Königswasser aus dem Glas eine beträchtliche Menge Kieselsäure herausgelöst, die aus der Versuchslösung entfernt werden muß. Der abfiltrierte Rückstand wird in einem gewogenen Platintiegel verascht, geglüht und zur Vertreibung der Kieselsäure mit Flußsäure abgeraucht, abermals geglüht und gewogen. Die Gewichtszunahme wird dem Iridiumwert zugeschlagen. Alle Versuche, bei schwer angreifbaren Legierungen eine Beschleunigung des Lösungsvorganges durch Zugabe von Oxydationsmitteln (Wasserstoffsuperoxyd,

Brom, Chlorat oder Bromat) zum Säuregemisch zu erzielen, schlugen fehl. Auch die zu diesem Zweck vorgenommenen Aufschlüsse waren erfolglos. Die besten Ergebnisse lieferte der Aufschluß mit Zink, doch überschritten auch hier die Fehler die zulässige Grenze. Die Legierung wird mit der 15—20fachen Menge reinem Zink in einem unglasierten Porzellantiegel unter einer Cyankaliumdecke zusammengeschmolzen, hierauf der Metallregulus von überschüssigem Cyanid mittels heißen Wassers befreit und in ein Becherglas gebracht. Das überschüssige Zink wird in verdünnter Salzsäure gelöst, wonach die in dieser Säure unlösliche Zink-Platin-Iridiumlegierung in feinverteilter Form zurückbleibt. Die überstehende Zinklösung wird abdekantiert, der Rückstand mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen und schließlich in Königswasser gelöst. Diese Methodik kürzt den langwierigen Lösungsvorgang beträchtlich ab; leider fallen die Analysenergebnisse etwas zu niedrig aus. Dies ist wahrscheinlich z. T. durch mechanische Verluste bedingt, zum größeren Teile aber durch Mitfällung bei der Abscheidung der immerhin beträchtlichen Zinkmengen. Aufschlußversuche mit Wismut und Kupfer verursachten noch größere Abgänge, so daß weitere Versuche mit diesen Metallen aufgegeben wurden.

Abscheidung des Goldes und des Unedlen.

Die möglichst schwach salzsaure Lösung wird zur Abscheidung des Goldes mit Natriumnitrit reduziert. Die Lösung wird auf etwa 60° erwärmt und tropfenweise mit einer gesättigten Lösung von Natriumnitrit bis zum Aufhören der Gasentwicklung versetzt. Nitrit wird so lange weiter zugesetzt, bis die vorher kräftig gefärbte Edelmetall-Lösung auf einen schwach gelblichgrünen Ton entfärbt wird. Dieser Grad der Reduktion ist nötig, um das Rhodium bei der Fällung des Unedlen in Lösung zu halten. Das Gold fällt je nach der vorhandenen Menge als Pulver oder Schwamm[1]). Es wird nun ungefähr $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. gekocht, wobei sich das Gold zusammenballt oder grobkörnig wird und sich eine dünne Schicht von ausgefallenem Unedlen, gewöhnlich Kupfer, an der Glaswand bildet. Man läßt nun auf ungefähr 60° wieder abkühlen und nimmt im selben Arbeitsgang die Abscheidung des Unedlen vor. Die reduzierte Lösung wird mit Phenolphthalein versetzt und mit Sodalösung tropfenweise bis zur bleibenden Rotfärbung neutralisiert[2]). Zur Ballung des Niederschlages wird die Lösung auf dem Wasserbad bis auf 60° erwärmt. Beide Fällungen werden nun gemeinsam filtriert und mit warmem Wasser gründlich ausgewaschen. Der Niederschlag wird nun zur Lösung des Unedlen einige Male mit verdünnter Salpetersäure übergossen und ausgewaschen. Auf dem Filter verbleibt das Gold, das nach dem Veraschen und Glühen als Metall gewogen werden kann. Die gelösten unedlen

[1]) P. E. Jameson, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**, 1444 (1905). — [2]) E. Leidié a. a. O.

Metalle werden ihrerseits nach den üblichen Methoden bestimmt. Das zuerst anfallende Filtrat wird nun zur Zersetzung des Nitrits mit verdünnter Salzsäure tropfenweise versetzt und bis zum Aufhören der NO_2-Entwicklung in einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas gekocht.

Fällung des Palladiums.

Die kochende Lösung wird durch Zugabe einiger Tropfen einer 10%igen Perhydrollösung oxydiert. Diese Oxydation ist immer durchzuführen, denn nur bei Anwesenheit von vierwertigem Platin ist die Palladiumfällung mit Dimethylglyoxim störungsfrei durchführbar. Ist zweiwertiges Platin zugegen, wird es immer wenigstens z. T. mitgefällt. Als Lösungsmittel des Reagenses wird nicht Alkohol, sondern Wasser verwendet, da ersterer immer eine Fehlerquelle bei der Palladiumfällung[1]) ist. Der im Alkohol enthaltene Aldehyd reduziert nämlich das Platin zur zweiwertigen Stufe und verursacht seine Mitfällung. Die Abscheidung wird nun auf folgende Weise vorgenommen. Die oxydierte Lösung versetzt man bei einer Temperatur von 60° mit einer gesättigten, kochenden, wäßrigen Lösung von Dimethylglyoxim, die man jedesmal frisch bereitet. Man kühlt hierauf in fließendem Wasser ab und läßt den Niederschlag $^1/_2$ Stde. absitzen. Die Benutzung einer wäßrigen Lösung des Reagenses hat noch den Vorteil, daß das überschüssige Fällungsmittel nicht gelöst bleibt, sondern zum größten Teil beim Abkühlen mit dem Niederschlag ausfällt. Dadurch wird nach dem Abfiltrieren die Zerstörung des überschüssigen Reagenses wesentlich erleichtert. Der Niederschlag wird abfiltriert, in einen Tiegel gebracht und in feuchtem Zustand zur Zerstörung der organischen Substanz vorsichtig erhitzt. Ein direktes Auswägen des getrockneten Niederschlages führte auch bei Anwendung einer alkoholischen Lösung des Fällungsmittels zu keinem befriedigenden Ergebnis. Der eingeäscherte Niederschlag wird nun im Wasserstrom geglüht, im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen und ausgewogen. Das Palladium-Dimethylglyoxim soll gelb bis tiefgelb gefärbt sein. Treten andere Färbungen auf, so ist die Fällung verunreinigt und nach Lösung des Niederschlages zu wiederholen.

Fällung des Rhodiums und des Iridiums.

Das Filtrat von der Palladiumfällung wird zur Zerstörung des gelösten Reagenses mit Wasserstoffperoxyd gekocht und in zwei gleiche Teile geteilt. In der ersten Hälfte wird die überschüssige Säure mit Soda abgestumpft und die Probelösung mit destilliertem Wasser auf 200 bis 400 *ccm* verdünnt. Hierauf werden etwa 20 *ccm* einer 10%igen Natriumbromatlösung zugesetzt. Man erwärmt längere Zeit bis auf etwa 70°, läßt nun tropfenweise eine 10%ige Natriumbromidlösung zufließen

[1]) H. Holzer a. a. O.

und erhitzt schließlich zum Sieden. Nach längerem Kochen setzt man abermals Bromid und Bromat zu. Tritt keine Bromentwicklung mehr ein, so ist das Gleichgewicht dieses Systems erreicht. Man setzt nun das Kochen einige Zeit fort und läßt dann den Niederschlag auf dem Wasserbad absitzen.

Iridium fällt sofort tief schwarz aus und setzt sich nach kurzem Aufkochen der Probelösung leicht und körnig ab[1]). Bei Rhodium ist die Fällung erst nach 1—2stündigem Sieden vollständig. Es bildet sich ein olivgrüner Niederschlag, der ebenfalls auf dem Wasserbad zum Absitzen gebracht wird[2]). Die Verzögerung der Rhodiumfällung dürfte in dem etwas zu hohen p_H-Wert des Systems Bromid-Bromat begründet sein. Werden nach erreichtem Gleichgewicht des Gemisches (Aufhören der Bromentwicklung) 3—4 Tropfen einer 10%igen Sodalösung zugesetzt, so tritt sofort vollständige Fällung des Rhodiums ein. Nach dem Ausfallen des Rhodiums wird die zugesetzte Sodalösung mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure neutralisiert und abermals aufgekocht. Da Bromid-Bromat im Überschuß vorhanden ist, stellt sich der ursprüngliche p_H-Wert von selbst wieder ein, wobei das vorhandene Platin vollkommen in Lösung bleibt. Wir ziehen diese Art der Herstellung des für die Fällung erforderlichen p_H-Wertes als einfacher und zeitsparender vor. Denn die von Gilchrist angewendete Methode zur Einstellung des p_H-Wertes mittels eines Indikators ist bei den immer stark gefärbten Edelmetall-Lösungen nach unserer Erfahrung zu unsicher und umständlich. Ist neben Rhodium auch Iridium vorhanden, so bedarf es dieses Kunstgriffes gewöhnlich überhaupt nicht, denn infolge induzierter Reaktionen wird das Rhodium glatt mitgefällt. Nur reine oder stark rhodiumhaltige Lösungen wurden auf oben beschriebene Weise behandelt. Der Niederschlag wird nun auf ein Papierfilter filtriert und mit heißem, ammoniumnitrathaltigem Wasser gründlich gewaschen. Man bringt ihn hierauf in einen Porzellantiegel und trocknet bei 110°. Ist der Niederschlag reich an Iridium (er ist dann schwarz bis schwarzgrün), so wird der Tiegel mit einer durchlochten Glimmerplatte bedeckt und unter Einleiten von Wasserstoff im Luftbad auf 160—180° erhitzt. Dieser Vorgang ist notwendig, weil das Iridiumdioxyd bei direkter Veraschung des Filters durch Filterkohle explosionsartig unter Knistern und Aufleuchten reduziert wird, wobei ein Verspritzen von Teilen des Niederschlages unvermeidlich ist. Hierauf wird das Filter wie gewöhnlich verascht und der Niederschlag ungefähr $^1/_4$ Stde. im Wasserstrom geglüht und im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen. Zur Entfernung des absorbierten Alkalis wird der Niederschlag mehrmals mit heißem, Salzsäure oder Salpetersäure enthaltendem Wasser ausgelaugt, auf ein kleines Filter gespült, weiter

[1]) L. Moser und H. Hackhofer a. a. O. — [2]) L. Moser und H. Graber a. a. O.

gewaschen und wie oben geglüht. Der gewogene Niederschlag gibt die Summe von Rhodium und Iridium an.

Trennung des Rhodiums von Iridium.

Der zweite Teil des Filtrates wird in der gleichen Weise wie oben beschrieben behandelt. Nur wird der Niederschlag nach dem Auswaschen nicht geglüht, sondern mit dem Filter in feuchtem Zustand in einen 500 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben gebracht. Zu seiner Lösung setzt man hierauf etwa 15 *ccm* konz. Schwefelsäure zu. Zur leichteren Oxydation der organischen Substanz werden noch einige Tropfen konz. Salpetersäure zufließen gelassen. Der Kolben wird hierauf auf dem Drahtnetz bis zur Entwicklung von SO_3-Dämpfen erwärmt, wobei der Niederschlag von Rhodium und Iridium leicht in Lösung geht. Man läßt abkühlen, verdünnt zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure mit etwas Wasser und erhitzt abermals bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 200 bis 300 *ccm* verdünnt und zur Fällung des Rhodiums geschritten.

Zur Abscheidung des Rhodiums benutzten wir wie Gilchrist[1]) die Reduktion mit TitanIII-chlorid. Wie schon eingangs erwähnt, konnten wir nach dem von ihm beschriebenen Arbeitsgang zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen kommen, denn es gelang uns trotz genauester Befolgung der Vorschrift niemals, das Rhodium frei von Titansäure zu erhalten. Wir konnten aber durch Änderung der Fällungsbedingungen zu brauchbaren Resultaten gelangen. Die Lösung von TitanIII-chlorid verwendeten wir wegen der leichteren Handhabung nicht in konzentrierter Form, sondern bereiteten uns eine Vorratslösung, die in der üblichen Apparatur[2]) unter Luftabschluß aufbewahrt wird. 50 *ccm* des 20%igen TitanIII-chlorids eisenfrei (Kahlbaum oder Merck) werden mit 100 *ccm* einer 25%igen Salzsäure etwa 1 min aufgekocht und in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Flasche mit ausgekochtem Wasser auf 1,5 Liter verdünnt. Nach 24stündigem Stehen ist die Lösung gebrauchsfertig.

Die verdünnte schwefelsaure Rhodium-Iridiumlösung wird nun zum Kochen erhitzt und mit 20—30 *ccm* der TitanIII-chlorid-Lösung versetzt. Es entsteht sofort ein schwarzgrauer Niederschlag, der nach längerem Kochen körnig wird und sich leicht zusammenballt. Man setzt einige Tropfen einer Methylenblaulösung zu, um sich durch ihre Entfärbung von einem vorhandenen Überschuß an TitanIII-chlorid zu überzeugen. Wird der Farbstoff nicht entfärbt, so setzt man nochmals 5—10 *ccm* TitanIII-chlorid-Lösung zu und kocht abermals auf. Nun wird die Luft aus dem Erlenmeyerkolben vertrieben, um eine Oxydation des $TiCl_3$-Überschusses zu vermeiden. Dies geschieht am einfachsten durch Eintragung

[1]) a. a. O. — [2]) E. Knecht und Eva Hibbert, New Reduction Methods in Volumetric Analysis (1925).

von etwas Soda in die saure Lösung, worauf man die Fällung im bedeckten Kolben auf dem Wasserbad absitzen läßt. Der Niederschlag wird auf ein Papierfilter filtriert und mit heißem, Schwefelsäure enthaltendem Wasser mehrmals ausgewaschen. Da bei der ersten Fällung immer etwas Iridium mitgerissen wird, muß der Niederschlag abermals in konz. Schwefelsäure gelöst werden, worauf man ihn in der oben beschriebenen Weise ein zweites Mal ausfällt. Der Niederschlag wird in bekannter Weise abermals in konz. Schwefelsäure aufgelöst und das Rhodium durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in Sulfid übergeführt. In der von L. Moser[1]) zu ähnlichen Zwecken verwendeten Sulfosalicylsäure fanden wir das geeignete Agens, um das dabei immer ausfallende Titan sicher in Lösung zu halten. Wir gehen nun wie folgt vor: Der abfiltrierte Niederschlag von Rhodium wird gründlich ausgewaschen und abermals auf bekannte Art in konz. Schwefelsäure gelöst. Da Schwefelwasserstoff Rhodiumsulfat nur unvollständig ausfällt, ist es notwendig, dieses in Chlorid überzuführen. Zu diesem Zwecke versetzt man die Schwefelsäure-Lösung mit 20 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:1) und kocht, bis die schwach gelb gefärbte Lösung charakteristisch rosarot wird. Man verdünnt nun auf etwa 200 *ccm* und versetzt mit 2—3 *g* Sulfosalicylsäure, gibt einige Tropfen Bromkresolpurpur hinzu und neutralisiert zuerst vorsichtig mit fester Soda, schließlich mit Sodalösung bis zum deutlichen Farbenumschlag. Es ist deshalb nachher notwendig, die Lösung von den mechanischen Verunreinigungen des Reagenses zu befreien. Dies geschieht durch Filtration der Lösung aus dem Kolben in ein großes Becherglas, in dem die Fällung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen wird. Das Volumen der Lösung wird auf 500—600 *ccm* gebracht. Das Becherglas bedeckt man mit einem durchlochten Uhrglas; dann leitet man einen gleichmäßigen Strom von Schwefelwasserstoff in die Lösung ein, wobei man zum Kochen erhitzt. Nach ½stündigem Kochen unter Einleiten von Schwefelwasserstoff ist die Fällung beendet; man stellt den Gasstrom ab und läßt den Niederschlag auf dem Wasserbad absitzen, worauf er nach einer weiteren halben Stunde abfiltriert wird. Der Niederschlag wird mit heißem, Schwefelsäure enthaltendem Wasser gründlich ausgewaschen und getrocknet. Hierauf bringt man ihn in einen Tiegel, verascht das Filter, glüht schwach im Wasserstoffstrom und läßt im Kohlendioxydstrom erkalten. Zur Entfernung des absorbierten Alkalis wird das Metall aus dem Tiegel auf ein kleines Filter gespült und mit heißem, Salzsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen. Das Filter wird verascht, der Niederschlag abermals im Wasserstoffstrom geglüht, im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen und zur Wägung gebracht. Die Differenz aus der Fällungssumme Rhodium + Iridium und der Fällung

[1]) L. Moser und E. Irányi, Monatsh. f. Chem. **43**, 673 u. 679 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 444 (1924).

Tabelle I.

Legierungsgemisch	Pt		Jr		Rh		Pd		Au		Cu		Fe		Ni	
	gesucht g	gefunden g	gesucht g	gefunden*) g	gesucht g	gefunden g	gesucht g	gefunden g	gesucht g	gefunden g	gesucht g	gefunden g	gesucht g	gefunden g	gesucht g	gefunden g
1	—	—	0,0173	0,0176	0,0180	0,0177	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	0,0035	0,0036	0,0152	0,0151	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	0,0173	0,0175	0,090	0,088	—	—	—	—	—	-	—	—	—	—
4	0,3135	0,3138	—	—	—	—	0 2760	0,2762	0,1345	0,1341	—	—	—	—	—	—
5	0,6270	0,6267	—	—	—	—	0,1844	0,1840	0,0590	0,0594	—	—	—	—	—	—
6	0,3185	0,3180	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0160	0,0158	—	—	—	—
7	0,3185	0,3187	—	-	—	—	0,0185	0,0182	—	—	0,0160	0,0157	—	—	—	—
8	0,2206	0,2204	0,0025	0,0026	0,0027	0,0026	0,0141	0,0146	0,0065	0,0063	0,0578	0,0580	0,0018	0,0018	0,0180	0,0184

*) Die Iridiumwerte wurden durch Abziehen des Rhodiumwertes von der Bestimmung der Summe Iridium + Rhodium erhalten.

Rhodium ergibt die vorhandene Iridiummenge. Zur direkten Bestimmung des Iridiums kann aus dem Filtrat der Rhodiumfällung das überschüssige Titan mittels Kupferrons ausgefällt werden, worauf man nach Zerstörung des Kupferron-Überschusses das Iridium mittels Hydrolyse fällen kann. Für praktische Zwecke schien uns diese Operation zu umständlich, so daß wir uns mit der indirekten Bestimmung des Iridiums begnügten.

Bestimmung des Platins.

Das Filtrat von der hydrolytischen Fällung des Rhodiums oder Iridiums wird zur Zerstörung des Bromats unter langsamer Säurezugabe bis zum Aufhören der Bromentwicklung gekocht. Es wird hierauf mit Soda neutralisiert und das Platin durch Reduktion mittels Hydrazinchlorhydrats in kochender Lösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, verascht, im Wasserstoffstrom geglüht und im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen. Auch hier muß das absorbierte Alkali aus dem Platinmohr durch Waschen mit heißem, Salzsäure enthaltendem Wasser entfernt werden. Man glüht dann abermals im Wasserstoffstrom, läßt im Kohlendioxydstrom erkalten und wägt aus.

Die Tabellen I (S. 335) und II geben einige unserer Analysenresultate wieder.

Tabelle II.

Legierung	Analyse	Pt %	Jr*) %	Rh %	Pd %	Au %	Cu %	Fe %	Ni %
I	1	79,5	18,7	—	—	—	—	1,1	—
	2	79,3	18,9	—	—	—	—	1,3	—
II	1	89,7	8,8	—	—	—	—	0,7	—
	2	89,8	8,9	—	—	—	—	1,0	—
III	1	93,2	—	6,5	—	—	—	—	—
	2	93,3	—	6,3	—	—	—	—	—
IV	1	94,8	—	—	—	5,1	—	—	—
	2	94,5	—	—	—	5,3	—	—	—
V	1	92,5	1,1	0,7	1,1	2,1	1,5	1,0	—
	2	92,3	1,1	0,8	1,1	2,2	1,7	0,9	—
VI	1	91,1	—	0,5	3,3	2,3	2,0	0,6	0,6
	2	91,0	—	0,5	3,2	2,2	2,0	0,5	0,6
VII	1	83,4	5,4	—	10,8	1,0	—	—	—
	2	83,1	5,3	—	10,5	1,1	—	—	—

*) Die Iridiumwerte wurden bei Legierung V durch Abziehen des Rhodiumwertes von der bestimmten Summe Iridium + Rhodium erhalten.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Analysengang zur Untersuchung von Schmuckplatin-Legierungen beschrieben, der in verhältnismäßig kurzer Zeit eine Bestimmung des Platinfeingehalts ermöglicht. Die Trennung der einzelnen Metalle wird z. T. durch Reduktion, z. T. durch Hydrolyse durchgeführt. An Genauigkeit ist diese Methode den besten analytischen Verfahren gleichzustellen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, allen unseren vorgesetzten Stellen für die verständnisvolle Förderung unserer Arbeit ergebenst zu danken.

Die direkte Bestimmung von Aluminium in Al-Erzen.

Von

P. Urech, Neuhausen.

[Eingegangen am 2. Dezember 1937.]

Bauxit, das Aluminiumerz par excellence, wurde erstmals in Europa von P. Berthier im Jahre 1821 bei Les Baux in der Provence festgestellt, was auch zur Prägung des Namens „Bauxit" Veranlassung gab. In der Technik wurden seither alle ähnlichen oder verwandten und zur Tonerdegewinnung mehr oder weniger geeigneten Materialien als Bauxite bezeichnet, und es dürfte auch kein zwingender Grund vorliegen, diese Nomenklatur aufzugeben. Bauxit ist kein Mineral, sondern ein Mineraliengemenge und kann nach seinem geologischen Auftreten als Gestein und mit Rücksicht auf seinen technisch nutzbaren Metallgehalt als Aluminiumerz bezeichnet werden. Bauxite sind allgemein als Verwitterungsprodukte zu betrachten, die in verschiedenen Zeitabschnitten der Erdgeschichte als Resultat einer Festlandsperiode durch Zersetzung gewisser Gesteine unter Anreicherung von Aluminiumhydroxyden entstanden sind.

In der Praxis werden die Bauxite im allgemeinen auf Grund ihrer Pauschalanalyse beurteilt, wobei die verschiedenen Erzkomponenten als Oxyde zur Darstellung gelangen. Obwohl diese Berechnungsweise den wirklichen mineralogischen Komponenten nicht Rechnung trägt, geben die Pauschalanalysen schon ein anschauliches Bild von der großen Variabilität der Bauxite. Die numerisch wichtigsten Komponenten der Oxydberechnungsweise sind Al_2O_3, H_2O und Fe_2O_3. Statt des reinen H_2O-Gehaltes wird im allgemeinen der Glühverlust angegeben, in dem z. T. auch Kohlensäure von Carbonaten und etwaige organische flüchtige Bestandteile enthalten sein können. Praktisch wichtig sind außerdem SiO_2 und TiO_2. Als weitere Bestandteile haben auch CaO, MnO und P_2O_5 Berücksichtigung zu finden. Da die Bezahlung des Aluminiumerzes in der Regel nach dem Al_2O_3-Gehalt (nach Berücksichtigung der Feuchtig-

keit) erfolgt, so ist der Bestimmung dieses Bestandteils besondere Bedeutung beizumessen. In der Regel wird nun aber diese Komponente nicht bestimmt, sondern aus der Differenz zu 100 berechnet. Bei gewissen Handelsverträgen wird trotzdem die Bestimmung der Tonerde verlangt. In solchen Vorschriften wird nun die Summe der Sesquioxyde (Fe_2O_3, TiO_2 und Al_2O_3) gefällt und gewogen. Durch Subtraktion der Werte für Fe_2O_3 und TiO_2, die durch Titration bezw. colorimetrisch ermittelt worden sind, wird der Gehalt an Al_2O_3 festgestellt. Die Nachteile einer solchen indirekten Bestimmungsmethode dürften hinreichend bekannt sein.

Das o-(8)-Oxychinolin (Oxin) hat nach den grundlegenden Arbeiten von Fr. L. Hahn und von R. Berg in der analytischen Chemie eine zunehmende Bedeutung erlangt, insbesondere zur quantitativen Trennung und Bestimmung von Metallen. Der analytische Vorzug der Oxychinolinmethode, besonders hinsichtlich der quantitativen Analyse, ist der, daß neben hoher Fällungsempfindlichkeit nahezu alle Metalloxychinolate formelrichtig, d. h. von konstanter Zusammensetzung und meist gut krystallin, somit gut filtrier- und auswaschbar sind. Sie sind luftbeständig und lassen sich mit wenigen Ausnahmen durch Erhitzen auf höhere Temperatur auf eine konstante Wägeform bringen. Die quantitative Bestimmung kann auf folgende Weise erfolgen:

1. Durch Verglühen des Komplexes zu Metalloxyd nach vorheriger Zerstörung mit Hilfe von Oxalsäure.

2. Durch direkte Wägung des bei bestimmter Temperatur getrockneten Niederschlages. Es können Krystallwasser enthaltende oder entwässerte Niederschläge zur Wägung gelangen.

3. Auf maßanalytischem Wege durch bromometrische Titration des an das Metall gebundenen Oxinrestes.

4. Auf colorimetrischem Wege (für Mikrobestimmungen).

Es wurde daher versucht, den Tonerdegehalt im Bauxit mit Hilfe von Oxychinolin zu bestimmen. Nachfolgend seien die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate mitgeteilt.

Trennung von Eisen, Aluminium und Titan.

Zur Bestimmung der Tonerde in Bauxit war es uns vorläufig nur daran gelegen, das Aluminium vom Eisen und Titan quantitativ zu trennen. Die Trennung kann ausschließlich mit Oxychinolin erfolgen, erfordert jedoch die Einhaltung bestimmter Bedingungen, die nur geschaffen werden können, wenn man über Säuregehalt und Metallmengen genau orientiert ist. Deshalb wurde die Trennung des Eisens durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Weinsäure vorgezogen. In Lösung verbleiben Titan und Aluminium. Letzteres wird durch Gegenwart der mehrfachen Menge an Malonsäure komplex gebunden und in Lösung

gehalten, während das Titan in einer Essigsäurekonzentration von 1% als Oxychinolat gefällt werden kann. Die Bestimmung des im Filtrat enthaltenen Aluminiums erfolgt darauf in schwach ammoniakalischer Lösung.

Zur Festlegung der Arbeitsbedingungen für die Trennung von Eisen, Aluminium und Titan wurden zwei synthetische Lösungen, sogenannte Bauxitlösungen, mit genau bekannter Zusammensetzung verwendet. Als Ausgangsmaterial dienten:

1. Eisenoxyd zur Analyse (Urtitersubstanz).

2. Titansäureanhydrid (Merck), das vor der Einwage bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde.

3. Raffiniertes Reinst-Aluminium (99,995%).

Zur Herstellung der Lösung wurde das Eisenoxyd in Königswasser gelöst und mit Schwefelsäure bis zum Rauchen eingedampft. Das Titansäureanhydrid wurde mit Natriumpyrosulfat aufgeschlossen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Das Aluminium wurde in reinstem Natriumhydroxyd in einer Platinschale gelöst und mittels Schwefelsäure (D 1,6) in Sulfat umgewandelt. Die vereinigten Lösungen wurden bei 15° auf 2 *l* gebracht.

Vergleichsweise werden auch die Werte angegeben, die sich bei einer Einwage von 2 *g* Bauxit, die entsprechend der üblichen Vorschrift nach dem Aufschluß und der Abscheidung der Kieselsäure auf 500 *ccm* gebracht worden sind, ergeben hätten.

Synthetische Bauxit-Lösung I.

TiO_2	0,1000 *g/l*	(2,5%)
Fe_2O_3	0,3000 „	(7,5%)
Al_2O_3	2,4000 „	(60,0%)

Synthetische Bauxit-Lösung II.

TiO_2	0,1600 *g/l*	(4,00%)
Fe_2O_3	1,0000 „	(25,00%)
Al_2O_3	2,0000 „	(50,00%)

I. Fe_2O_3: 50 *ccm* Bauxitlösung wurden mit 2 *g* Weinsäure (zur Analyse) versetzt, mit starker Ammoniaklösung neutralisiert und mit etwa 1 *ccm* Schwefelsäure (D 1,6) angesäuert. Man reduzierte zunächst das Eisen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung, machte mit Ammoniak schwach alkalisch und leitete wiederum Schwefelwasserstoff ein. Nachdem man sich davon überzeugt hatte, daß die Lösung noch alkalisch war, wurde filtriert und der Niederschlag sorgfältig mit Ammoniumsulfid enthaltendem Wasser ausgewaschen. Man löste den Filterinhalt in heißer verdünnter Salzsäure, oxydierte die Lösung mit Salpetersäure, fällte das Eisen mit Ammoniak und brachte es als Oxyd zur Wägung.

Tabelle I.

Synthetische Bauxit-Lösung	Fe_2O_3 gegeben		Fe_2O_3 gefunden gravimetrisch		titrimetrisch
	g	%	*g*	%	%
I.	0,0075	7,50	0,0076	7,60	7,82
I.	0,0300	7,50	0,0312	7,80	
II.	0,0500	25,00	0,0496	24,80	24,99
					25,09

II. TiO_2: Das Filtrat der Eisenfällung wurde mit Schwefelsäure (D 1,6) angesäuert und auf dem Wasserbad auf etwa 100 *ccm* eingedampft. Man filtrierte vom ausgeschiedenen Schwefel ab in ein Becherglas von 300 *ccm* Inhalt und wusch aus. Die Lösung wurde mit etwa 10 *g* Malonsäure und 1 *g* Natriumacetat versetzt, auf 150 *ccm* verdünnt, mit Ammoniak gegen Phenolphthalein neutralisiert und mit 1—2 *ccm* Eisessig angesäuert. Dann wurde auf 60° erwärmt und unter Umrühren mit einer 3%igen alkoholischen Lösung von Oxychinolin im Überschuß versetzt. Die Fällung wurde aufgekocht und 10 min im Sieden erhalten. Dies ist notwendig, um die Überführung des Titan-Oxychinolates in den makrokrystallinen Zustand zu bewirken. Bei kürzerer Siededauer ist die Fällung auch bei Gegenwart von Ammoniumchlorid nicht klar filtrierbar. Der Niederschlag wurde nunmehr auf ein dichtes Filter abfiltriert und das Filtrat in einen Meßkolben von 500 *ccm* Inhalt aufgefangen. Man wusch einmal nach, brachte Niederschlag samt Filter in das gleiche Becherglas zurück, löste ihn mit 2 n-Salzsäure auf, filtrierte von dem Filterrest ab und wusch aus. Das Filtrat versetzte man mit 1 *g* Malonsäure und dann tropfenweise mit Ammoniak, bis Kongopapier nicht mehr blau, sondern nur noch schwach violett gefärbt wurde. Die etwa 60° warme Lösung wurde mit so viel festem Natriumacetat versetzt, daß alle Mineralsäure gebunden wurde. Man kochte nunmehr auf und hielt wieder 10 min lang im Sieden. Der Niederschlag wurde in einen Glasfiltertiegel 1 G 3 filtriert und mit wenig heißem Wasser gewaschen. Man trocknete bei 110° und wog. Das Filtrat wurde mit demjenigen der ersten Fällung im 500 *ccm*-Kolben vereinigt.

Tabelle II.

Synthetische Bauxit-Lösung	TiO_2 gegeben		Oxin-Methode		TiO_2 gefunden colorimetrisch
	g	%	*g*	%	%
					2,30
I.	0,0025	2,50	0,0029	2,90	2,30
I.	0,0100	2,50	0,00873	2,18	
II.	0,0080	4,00	0,00783	3,91	3,70
					3,70

Wie aus obigen Zahlen hervorgeht, läßt die Genauigkeit dieser TiO_2-Bestimmungsmethode zu wünschen übrig. Der Grund, warum keine größere Genauigkeit erzielt werden kann, ist wohl darin zu suchen, daß neben der großen Menge Tonerde der TiO_2-Gehalt relativ klein ist und ein experimenteller Fehler stark ins Gewicht fällt. Es ist weiteren Versuchen vorbehalten, die Genauigkeit der Titanbestimmung auf ein erträgliches Maß zu bringen. Wie aus Tabelle III hervorgeht, gelang die Trennung des Titans vom Aluminium quantitativ, was vorläufig dem Zweck dieser Untersuchung genügte.

III. Al_2O_3: Die vereinigten Filtrate der TiO_2-Fällung wurden bei 15° auf 500 *ccm* gebracht. 250 *ccm* wurden mit 10 *ccm* 3%iger Oxinacetatlösung versetzt und auf 70° erwärmt; das Aluminiumoxin wurde tropfenweise mit Ammoniak gefällt. Ein zu großer Überschuß an Ammoniak, das die Bestimmung ungünstig beeinflußt, ist zu vermeiden. Nach etwa 5 min langem Erwärmen wurde, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, filtriert, mit heißem, dann mit kaltem Wasser bis zur Farblosigkeit gewaschen. Die weitere Bestimmung erfolgte entweder durch Trocknung des Niederschlages bei 130°, durch Verglühen mit Oxalsäure oder maßanalytisch. Nach Angabe von Berg sollen sich 0,5 *mg* in 100 *ccm* noch maßanalytisch bestimmen lassen.

Tabelle III.

Synthetische Bauxit-Lösung	Al_2O_3 gegeben		Al_2O_3 gefunden	
	g	%	*g*	%
I.	0,0600	60,00	0,0601	60,11
I.	0,0480	60,00	0,04812	60,15
I.	0,0600	60,00	0,05995	59,95
II.	0,0500	50,00	0,04962	49,62
II.	0,0500	50,00	0,05007	50,07

Versuchsweise wurde in einem französischen und einem indischen Bauxit die Pauschalanalyse ausgeführt und das Aluminium nach oben beschriebener Weise (Oxinmethode) direkt bestimmt. Der bei der Pauschalanalyse aufgeführte Al_2O_3-Wert ist aus der Differenz der Summe der übrigen Werte zu 100 berechnet.

1. Französischer Bauxit:

SiO_2	2,88%	
Fe_2O_3	19,59%	
TiO_2	2,66%	direkte Bestimmung des Aluminiumoxyds als Oxin 61,23/61,34%.
CaO	0,28%	
Glühverlust	12,96%	
Al_2O_3 (Differenz zu 100)	61,63%	
	100,00%	

2. Indischer Bauxit:

SiO_2	1,42%	direkte Bestimmung des Aluminiumoxyds als Oxin 52,68/52,73/52,68%.
Fe_2O_3	15,00%	
TiO_2	1,28%	
CaO	—	
Glühverlust	28,91%	
Al_2O_3 (Differenz zu 100)	53,39%	
	100,00%	

Zusammenfassung und Schlußfolgerung.

Mit Hilfe der Oxychinolinmethode wurde ein Verfahren zur direkten Bestimmung des Aluminiums in Aluminiumerzen beschrieben.

Besonderes Interesse dürfte eine direkte Bestimmung des Aluminiums in den Abfällen der Tonerdefabrikation (Rotschlamm) beanspruchen. Für die Analyse dieser Rückstände wäre es besonders vorteilhaft, wenn man eine Methode besäße, die eine genaue Bestimmung des Al_2O_3-Gehaltes gestatten würde. Auch hier gibt die übliche Sesquioxydfällung bei Ergebnissen verschiedener Analytiker nicht selten Abweichungen, die um so mehr ins Gewicht fallen, als die Beurteilung der Aufschließbarkeit eines Bauxites gerade auf der Bestimmung der Tonerde im Rückstand beruht. Einige Vorversuche haben gezeigt, daß ebenfalls die Möglichkeit besteht, die Oxychinolinmethode auf Rückstände anzuwenden. Diese Versuche konnten jedoch noch nicht zu einem befriedigenden Abschluß gebracht werden.

Neuhausen, den 20. Oktober 1937.

Bestimmung von Barium und Calcium.

Von

Dr. Kurt Bartsch in Saarau[1]).

[Eingegangen am 2. Dezember 1937.]

Von den Salzen des Bariums und Calciums sind das Bariumsulfat und das Calciumoxalat die schwerstlöslichen. Fällt man also ein Gemisch von Salzen des Bariums und Calciums mit einem Gemisch von Ammoniumsulfat und Ammoniumoxalat, und zwar zweckmäßig in essigsaurer Lösung, und digeriert noch 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad, so erhält man einen Niederschlag von Bariumsulfat und Calciumoxalat. Dieser wird abfiltriert und gut ausgewaschen. Darauf löst man auf dem Filter mit n-Salzsäure das Calciumoxalat, wäscht mit heißem Wasser nach,

[1]) Diese Aufzeichnung fand sich im Nachlaß des im Juli 1937 tödlich verunglückten Verfassers.

bestimmt das Bariumsulfat durch Verglühen des Filterrückstandes und titriert in bekannter Weise im Filtrat die Oxalsäure, aus der man den Calciumgehalt berechnet.

Beleg-Analysen.

Berechnet		Gefunden		Berechnet		Gefunden	
Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,116	0,078	0,118	0,073	0,012	0,156	0,010	0,157
0,116	0,156	0,117	0,156	0,232	0,156	0,228	0,154
0,232	0,039	0,233	0,040	0,232	0,078	0,229	0,076
0,232	0,008	0,231	0,009	0,116	0,156	0,114	0,154
0,058	0,156	0,057	0,155				

Die drei letzten Analysen wurden ausgeführt unter Zusatz von Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid, also Salzen, wie sie im Trennungsgang vorhanden zu sein pflegen.

Über die gleichzeitige Einstellung maßanalytischer Lösungen von Säure und Lauge ohne Verwendung von Urtitersubstanz.

Von

Dionys Köszegi.

Mitteilung aus dem Organisch- und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Franz Joseph-Universität, Szeged.

(Direktor: A. Szent-Györgyi.)

[Eingegangen am 8. Dezember 1937.]

Die Einstellung von Maßlösungen kann mit idealer Genauigkeit praktisch zweifellos nur auf gravimetrischem Wege durchgeführt werden. In der Praxis ist es aber nicht unbedingt notwendig, eine derartige Präzision zu erstreben; die Einstellung von Säuren und Laugen mit Hilfe verschiedener Ursubstanzen hat sich in dieser Hinsicht als recht brauchbar erwiesen. Im Laufe der Entwicklung der Maßanalyse sind dennoch immer erneute Bestrebungen nach einer sogenannten idealen Urtitersubstanz zu beobachten, welche die gravimetrische Einstellung der Lösungen vollständig zu ersetzen vermag.

Obwohl es recht viele, durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften den Anforderungen entsprechende Ursubstanzen gibt, besitzen diese alle den gemeinsamen Nachteil, daß sie nur in der reinsten Qualität verwendbar sind, was ihre Darstellung im Laboratorium und

ihre Untersuchung erschwert; die analysenreinen Handelspräparate sind dagegen recht teuer. Eine der am meisten anerkannten und verhältnismäßig billigen Ursubstanzen zur Einstellung von Säure-Maßlösungen ist das von Sørensen empfohlene neutrale Natriumoxalat. Dieses hat aber den Nachteil, daß seine Umwandlung in Natriumcarbonat verhältnismäßig umständlich ist, da die völlige Verbrennung der beim Erhitzen ausgeschiedenen Kohle — hauptsächlich in der Hand eines weniger geübten Analytikers — so langsam vor sich geht, daß die zur Durchführung der Operation nötige Zeit fast die Zeitdauer einer gravimetrischen Bestimmung erreicht.

Alle diese Gesichtspunkte veranlaßten mich, eine Methode zur Einstellung von Säure- und Lauge-Maßlösungen auszuarbeiten, die gar keine Ursubstanz benötigt und die doch schnell und einfach ist, obwohl sie teilweise ein gravimetrisches Verfahren darstellt, da sie aus einem einzigen Eindampfen und aus einer einzigen Wägung besteht. Für die zum Eindampfen verbrauchte Zeit entschädigt der Vorteil, daß die Einstellungsmethode sich gleichzeitig auf die Säure und auf die Lauge bezieht, d. h. man erhält durch diese einmalige Maßnahme das zur Berechnung der Faktoren beider Maßlösungen nötige Versuchsergebnis.

Die Methode besteht darin, daß man zuerst feststellt, welche Menge der einzustellenden Lauge zur Neutralisierung der genau eingewogenen Menge der einzustellenden Säure entspricht. Als Indikator kann Lackmustinktur oder Neutralrot, ferner Phenolrot verwendet werden. Nun werden die oben angegebenen Mengen Säure und Lauge ohne Anwendung eines Indikators in einer vorher abgewogenen Platin- oder Quarzschale zusammengebracht. Die Lösung dampft man auf dem Wasserbad ein, glüht die Schale nach vorangegangenem Trocknen vorsichtig aus und wägt die Menge des gebildeten Salzes. Aus der Menge des gefundenen Salzes können die Faktoren der Säure und Lauge berechnet werden.

Auf diese Weise wurden einerseits Salzsäure und Schwefelsäure, andererseits Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd bei den Versuchen angewendet, welche die Brauchbarkeit des Verfahrens zu beweisen hatten. Obwohl die Eigenschaften der gebildeten Chloride, bezw. Sulfate wohl bekannt sind, folglich keine Schwierigkeiten zu erwarten waren, wurden die Untersuchungen dennoch auf die Fragen ausgedehnt, inwieweit die Reinheit der besprochenen Verbindungen den Anforderungen entspricht, unter welchen Bedingungen durch Erhitzen der gebildeten, der Bestimmung dienenden Salze die Gewichtskonstanz erreicht werden kann, ferner in welchem Maße der theoretische Wert erreicht wird.

Zur Bereitung der Säure- und Lauge-Maßlösungen werden fast in jedem Laboratorium auch sonst die als „purum“ bezeichneten Handelspräparate gebraucht. Nach meinen Untersuchungen entsprechen diese vollständig den Zwecken des geschilderten Einstellungs-Verfahrens.

Die Säuren, falls sie der Qualität „purum" entsprechen, enthalten gar keine aktiven oder inaktiven Verunreinigungen und können ohne weiteres verwendet werden. Die Laugen müssen — mit Rücksicht auf die Carbonatempfindlichkeit des Indikators und auf die Carbonatfreiheit der bereiteten Maßlösungen — durch das bekannte Verfahren gereinigt werden, daß man vor der Bereitung der Lösung das feste Natrium- bezw. Kaliumhydroxyd mit wenig Wasser abspült, um es von dem an der Oberfläche gebildeten Carbonat zu befreien. Nach meinen Untersuchungen schwankt der Carbonatgehalt einer auf diese Weise aus Mercks purum-Präparaten bereiteten Alkalilauge-Lösung — auf trockene Substanz bezogen — zwischen 1,5 und 1,7%, d. h. er ist so klein, daß dadurch die Genauigkeit der Methode nicht wesentlich gefährdet wird. Hinsichtlich der Normalität brauchte die Anwesenheit des Carbonates überhaupt nicht in Betracht gezogen werden, da dieses bei der Reaktion das gleiche Produkt liefert wie die Alkalilauge; der Wassergehalt des ursprünglichen festen Alkalihydroxyds kommt selbstredend gar nicht in Frage.

Von größter Bedeutung für die praktische Verwendbarkeit der Methode ist die Frage, innerhalb welcher Zeit die gebildeten Salze aus der eingedampften Lösung in einen zum Wägen geeigneten Zustand zu bringen sind. Das beim Einstellen der Salzsäure und der Alkalilauge gebildete Alkalisalz stellt z. B. im Falle der Neutralisierung von 20 *ccm* ungefähr n-Salzsäure eine sehr geringe Menge dar (ungefähr 0,5 *g* NaCl), die bei 120° in etwa $^1/_2$ Stde. gewichtskonstant wird. Nach den Untersuchungen von S. P. L. Sørensen[1]) erreichte die beim Eindampfen einer 5—6 *g* Natriumchlorid enthaltenden Lösung gewonnene Substanz erst nach 12stündigem Trocknen bei 380° das konstante Gewicht. 5—6 *g* Natriumchlorid sind selbstverständlich zu viel dazu, um in kurzer Zeit bis zur Gewichtskonstanz auszutrocknen. Die beim Eindampfen einer Lösung auf dem Wasserbad in einer offenen Porzellanschale ausgeschiedene Kochsalzmenge von ungefähr 0,5 *g* bildet aber eine so dünne Schicht, daß sie das Dekrepitationswasser bei 120° schon in $^1/_2$ Stde. vollständig abgeben kann. Übrigens kann sogar diese Zeitdauer abgekürzt werden, wenn man die Schale mit einem Uhrglas bedeckt wägt, nach beendetem Eindampfen das Uhrglas auflegt und die Schale gelinde erwärmt; nach Beendigung der Dekrepitation nimmt man das Uhrglas erneut ab und erhitzt die Schale bis zur schwachen Rotglut.

Sowohl bei dem Einstellen der Salzsäure mit Kalilauge als auch bei dem der Schwefelsäure mit Kali- und Natronlauge ist die praktische Durchführung der Methode die gleiche.

Nachstehend werden nun die praktische Ausführung der Methode und die Versuchsdaten angegeben. Es wurde in jedem Fall so vorgegangen, daß man aus einer geeichten Bürette 20 *ccm* der einzustellenden

[1]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, 2. Aufl., S. 44 (1931).

Säure abwog und diese in Gegenwart von Lackmustinktur als Indikator mit der einzustellenden Lauge titrierte; dadurch wurde die zur Neutralisierung von 20 *ccm* Säure nötige Menge der Lauge bestimmt. Nun wurden gleiche Säure- und Laugemengen ohne Indikator in einen 100 *ccm*-Meßkolben eingewogen, der bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt wurde. Dann wurden 25 *ccm* davon entnommen (d. h. $^1/_4$ der ganzen Menge); die Lösung wurde in eine samt Uhrglas gewogene Platinschale gebracht und auf dem Wasserbad eingedampft; die Schale wurde zuerst 10 min lang im Trockenschrank, mit dem Uhrglas bedeckt, getrocknet; schließlich wurde sie ohne Uhrglas schwach geglüht und dann gewogen.

Auf diese Weise wird erreicht, daß die Neutralisierung mit größter Genauigkeit geschieht, und daß trotzdem die zum Eindampfen verbrauchte Lösung eine so geringe Salzmenge liefert, daß sie am Boden der Schale nur eine papierdünne Krystallschicht bildet. Die 25 *ccm* Lösung trocknen in einer Platin-Weinschale in 15—20 min vollständig ein; der Abdampfrückstand verliert in weiteren 10 min das Dekrepitationswasser in einem vorher auf 120° erhitztem Trockenschrank fast völlig, so daß er beim darauf folgenden Erhitzen kaum spritzt.

Auf diese Weise beansprucht eine Einstellung eine Zeitdauer von 45 min. In jedem Fall wurden Parallelbestimmungen ausgeführt und die Resultate wurden im Falle der Salzsäure mittels Silbernitrats, bei der Schwefelsäure mittels Bariumchlorids gravimetrisch kontrolliert. Diese gravimetrische Kontrolle konnte wegen der großen Menge des zu erwartenden Niederschlages nicht mit 20 *ccm* der Lösung ermittelt werden. Deswegen wurden die 20 *ccm* Lösung auf 100 verdünnt und 25 *ccm* davon herauspipettiert; die erhaltene Menge Bariumsulfat wurde mit 4 multipliziert, wie auch aus der Tabelle S. 347 ersichtlich ist. Hier sind die vierfachen Mengen der erhaltenen Niederschlagsmengen wie auch der eingedampften Salzmengen — d. h. die auf die ursprüngliche Menge von 20 *ccm* neutralisierter Säure berechneten Werte — mitgeteilt.

In der Tabelle sind vergleichshalber auch die aus Silberchlorid berechneten Alkalichlorid- und die aus Bariumsulfat berechneten Alkalisulfatmengen angegeben.

Aus den Angaben der Tabelle ist ersichtlich, daß die Genauigkeit der Methode mit der des gravimetrischen Vorgehens innerhalb der Fehlergrenzen völlig übereinstimmt.

Aus der Menge der durch Eindampfen und Erhitzen erhaltenen und gewogenen Salze sind die Faktoren der volumetrischen Lösungen folgendermaßen zu berechnen: Wenn im Falle der Einstellung von Salzsäure mittels Natronlauge a *ccm* Salzsäure eingewogen und b *g* Natriumchlorid gefunden worden sind, so ist der Faktor der Salzsäure:

$$F_{HCl} = \frac{b}{0{,}05845 \,.\, a},$$

Verwendete Menge an Säure	Verwendete Menge an Lauge	Menge des durch Eindampfen erhaltenen Salzes aus 20 *ccm* Säure	Gravimetrische Kontrolle		Unterschied zwischen Spalten 3 und 5
			Niederschlag aus 20 *ccm* der Säure	auf Alkalisalz berechnet	
Salzsäure 20 *ccm*	Natronlauge 19,7 *ccm*	1,2096 *g* NaCl	2,9668 *g* AgCl	1,2098 *g* NaCl	0,0002
		1,2088 *g* NaCl	2,9660 *g* AgCl	1,2094 *g* NaCl	0,0006
„ „ „	Natronlauge 20,1 *ccm*	1,2334 *g* NaCl	3,0242 *g* AgCl	1,2332 *g* NaCl	0,0002
		1,2320 *g* NaCl	3,0230 *g* AgCl	1,2327 *g* NaCl	0,0007
„ „ „	Kalilauge 19,3 *ccm*	1,5720 *g* KCl	3,0242 *g* AgCl	1,5731 *g* KCl	0,0011
		1,5734 *g* KCl	3,0230 *g* AgCl	1,5725 *g* KCl	0,0009
Schwefelsäure 20,0 *ccm*	Natronlauge 18,8 *ccm*	1,4120 *g* Na_2SO_4	2,3236 *g* $BaSO_4$	1,4141 *g* Na_2SO_4	0,0021
		1,4126 *g* Na_2SO_4	2,3224 *g* $BaSO_4$	1,4134 *g* Na_2SO_4	0,0008
„ „ „	Kalilauge 19,2 *ccm*	1,7332 *g* K_2SO_4	2,3236 *g* $BaSO_4$	1,7346 *g* K_2SO_4	0,0014
		1,7320 *g* K_2SO_4	2,3224 *g* $BaSO_4$	1,7337 *g* K_2SO_4	0,0017

wobei 0,05845 den Faktor des Natriumchlorids, bezogen auf eine n-Lösung bedeutet. Der Faktor der Natronlauge ist in diesem Falle, wenn c *ccm* Natronlauge zur Neutralisierung verbraucht worden sind,

$$F_{NaOH} = \frac{b}{0{,}05845 \cdot c}.$$

Der Faktor der Salzsäure ist bei der Einstellung mittels Kalilauge gleich dem bei der Natronlauge verwendeten mit dem Unterschied, daß anstatt des Faktors des Natriumchlorids der Faktor des Kaliumchlorids mit 0,07456 eingesetzt werden muß. Der Faktor der Kalilauge ist:

$$F_{KOH} = \frac{b}{0{,}07456 \cdot c},$$

wenn c die Anzahl der zur Neutralisierung verbrauchten *ccm* Kalilauge bedeutet. Wird die Schwefelsäure mittels Natronlauge eingestellt, und entspricht b der erhaltenen Menge Natriumsulfat und a der eingewogenen Menge Schwefelsäure in *ccm*, so ist

$$F_{H_2SO_4} = \frac{b}{0{,}07103 \cdot a}.$$

0,07103 ist der Faktor des Natriumsulfates auf n-Lösung bezogen. Der Faktor der Natronlauge beträgt, wenn c *ccm* Lauge zur Neutralisierung der Schwefelsäure verbraucht worden sind,

$$F_{NaOH} = \frac{b}{0{,}07103 \cdot c}.$$

Bei der Einstellung von Schwefelsäure mittels Kalilauge wird anstatt des Faktors des Natriumsulfates, der auf die Normallösung bezogene Faktor des Kaliumsulfates mit 0,08712 in die Formel eingesetzt. Wenn also a *ccm* Schwefelsäure und c *ccm* Kalilauge eingewogen und b *g* Kaliumsulfat erhalten worden sind, so ist

$$F_{H_2SO_4} = \frac{b}{0{,}08712 \cdot a} \text{ und } F_{KOH} = \frac{b}{0{,}08712 \cdot c}.$$

Es ist ratsam, das Eindampfen stets in einer flachen Porzellanschale und auf dem siedenden Wasserbad ohne Unterbrechung durchzuführen, damit das Salz in Form einer dünnen Krystallschicht aus der Lösung ausgeschieden wird, denn sonst kann das Dekrepitationswasser aus der Lösung nur schwer entfernt werden und es verursacht ein unangenehmes Spritzen. Am zweckmäßigsten ist es, hierfür eine Platin- oder Quarzschale (sogenannte Weinschale) zu verwenden, da hier die Verdampfungsoberfläche groß und die Wand der Schale niedrig ist; das Eindampfen erfolgt daher rasch. Zu der Einstellung verwende man stets frisch hergestellte Alkalilauge, da die beim längeren Stehen der Lauge im Glasgefäß aus diesem gelösten Bestandteile die Menge der beim Eindampfen erhaltenen Salze erhöhen.

Szeged, im Dezember 1937.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

P. Haas.

Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse. L. Rosenthaler[1]) gibt Beispiele für farbige und gefärbte Krystallfällungen. Farbige Fällungen erhält man z. B. durch Versetzen von ammoniakalischen, gegebenenfalls ammoniumchloridhaltigen Metallsalzlösungen (Erdalkali-, $Mg^{\cdot\cdot}$-, $Mn^{\cdot\cdot}$-, $Zn^{\cdot\cdot}$-, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-, $Co^{\cdot\cdot}$-, $Ni^{\cdot\cdot}$- und $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen) mit ammoniakalischer Lösung von OrangeII Ciba (Basel). Eine OrangeII-lösung in 0,1 n-Salzsäure gibt ebenfalls Fällungen mit den Salzen der Erdalkali- und vieler Schwermetalle. Siehe vor allem unter „Heilmittelchemische Nachweise und Bestimmungen".

Als Reagens für Mikrokrystallreaktionen schlagen J. Grant und F. A. Meggy[2]) Natriumdiäthyl-dithiocarbamat[3]) vor. Reagens: Man schüttelt etwas festes Salz mit Wasser in einem Probierglas und filtriert bald darauf ab. Die Lösung ist höchstens 2 Wochen haltbar. — Ausführung: Man bringt etwa 0,3 *ccm* Reagens in ein Probierglas (60×6 *mm*, mit massiven Schliffstopfen), fügt 0,3 *ccm* neutraler Probelösung samt 0,2 *ccm* eines organischen Lösungsmittels (am besten Benzol) hinzu, schüttelt und bringt die von der wäßrigen Schicht vollkommen freie Lösungsmittelschicht mit einer Capillarpipette auf einen Hohlschliff-Objektträger. Nach freiwilligem Abdunsten wird der Rückstand bei schwacher Vergrößerung mikroskopiert; es empfiehlt sich manchmal, ihn nach Zusatz eines Tropfens Alkohol nochmals abzudunsten. Am besten reagiert Cadmium: Große, vereinzelte, hexagonale Krystalle mit wohldefinierten Flächen. Erfassungsgrenze 10 γ Cd; Grenzkonzentration 1:20000. QuecksilberII-salze krystallisieren (schwieriger) in Gruppen brauner Platten. Erfassungsgrenze 100 γ $Hg^{\cdot\cdot}$; Grenzkonzentration 1:2000. Die Empfindlichkeit wird durch Gegenwart einer gleicher Menge Cadmium nicht wesentlich beeinflußt. Antimon und Wismut liefern ölige Tropfen, die die Krystallisation anderer Metallkomplexe hindern können. Manganosalze bilden langgestreckte hexagonale Krystalle. Erfassungsgrenze 10 γ $Mn^{\cdot\cdot}$; Grenzkonzentration 1:20000. Die ManganII-reaktion wird durch die isomorphen EisenIII- und Kupfer-Krystallkomplexe gestört. Blei, Zink und Strontium bilden isomorphe, langgestreckte, rechtwinklige, oft zu strahlenförmigen Büscheln vereinigte Platten. Die Bleifällung, die ebenso empfindlich ist wie die QuecksilberII-fällung, wird durch Gegenwart einer gleichen Menge von QuecksilberII-salzen nicht beeinflußt. Kobalt bildet fast

[1]) Mikrochemie **20**, 85 (1936). — [2]) Analyst **61**, 401 (1936). — [3]) Farbreaktionen a) mit NH_4-Salz: W. Parri, Giorn. Farm. Chim. **73**, 177 (1924); vergl. diese Ztschrft. **67**, 40 (1925/26). b) Mit Na-Salz: Th. Callan und J. A. R. Henderson, Analyst **54**, 650 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930).

rechtwinklige, braungrüne Platten. Die zarten, grünen Sechsecke des Nickelkomplexes entstehen nur schwer. Die Probe kann daher zum Nachweis von Kobalt neben Nickel dienen, ist aber für Nickel unzuverlässig.

F. Feigl[1]) gibt eine Übersicht von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen. Hier werden nur Reaktionen erwähnt, die wesentliche Modifikationen der in der Qualitativen Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen[2]), 2. Aufl., von F. Feigl, vor allem S. 352—354 (1935) aufgenommenen Nachweise darstellen oder neu sind.

1. Silberhalogenide[3]) (einschließlich Silbercyanid und -rhodanid). a) Löst man die Silberhalogenide in Kaliumnickelcyanid, so entsteht Nickelcyanid. Hält man dieses durch etwas Ammoniak in Lösung, so vermag es schon in der Kälte sehr rasch mit Dimethylglyoxim zu reagieren. Kaliumnickelcyanid hingegen reagiert mit Dimethylglyoxim nicht oder langsam. Daher ist eine ammoniak- und dimethylglyoximhaltige Lösung von Kaliumnickelcyanid einerseits ziemlich beständig, andererseits setzt sie sich mit allen, sogar mit gealterten Silberhalogeniden fast sofort unter Bildung von Nickel-Dimethylglyoxim um. Reagens: Frisch gefälltes und gewaschenes Nickelcyanid wird mit einer zur völligen Lösung des Niederschlages unzureichenden Menge Kaliumcyanidlösung aufgekocht; die erhaltene haltbare K_2NiCy_4-Lösung wird filtriert. Einige *ccm* davon werden vor dem Versuch mit einigen Tropfen Ammoniak und gesättigter alkoholischer Dimethylglyoximlösung versetzt. Ausführung: Ein Stäubchen des unlöslichen Rückstands wird auf einer weißen Tüpfelplatte mit 1—2 Tropfen Reagens betupft. Sofort eintretende lebhafte Rötung oder Bildung einer roten Fällung deutet auf Gegenwart aller erwähnten Halogenide bis auf Silberjodid hin. Dieses reagiert erst nach etwa $^1/_2$ min. Andere Anwendungsmöglichkeiten dieses Prinzips siehe im Original. — b) Teilweise Unterscheidung der Silberhalogenide: Von diesen hinterlassen Silbercyanid und Silberrhodanid beim Schmelzen im Glührörhrchen metallisches Silber, das nach Lösen in warmer verdünnter Salpetersäure mit p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin[4]) nachgewiesen wird. — c) Nachweis des Silberjodids durch Umsetzung mit Palladochlorid[5]) zu Palladojodid: Wenige *mg* der Probe werden auf ein Streifchen Filtrierpapier gestrichen, das mit 1 Tropfen Wasser befeuchtet, 1—2 min über ein Becherglaschen mit kochendem Wasser gehalten und mit 1 Tropfen 1%iger Palladochloridlösung angetüpfelt wird. Bei weiterem Dämpfen färbt sich die Oberfläche der Probe braunschwarz.

2. Geglühtes Aluminiumoxyd kann auch mit der Alizarinsulfosäureprobe[6]) nachgewiesen werden. Der Aufschluß erfolgt, ebenso bei vielen anderen unlöslichen Stoffen, im Platinlöffel. Die erhaltene Aluminatlösung wird abzentrifugiert.

---

[1]) Mikrochemie **20**, 198 (1936). — [2]) Weiterhin als „Tü.R." bezeichnet. — [3]) Nach Versuchen von F. Feigl und V. Demant. — [4]) F. Feigl, diese Ztschrft. **74**, 380 (1928). — [5]) Siehe N. A. Orlow, Chem. Ztg. **30**, 714 (1906). — [6]) F. Feigl, Tü.-R., 2. Aufl., S. 238 (1935).

3. ChromIII-oxyd und wasserfreies ChromIII-chlorid: Enthält der unlösliche Rückstand auch Quecksilbersalze, so ist er entweder stark zu glühen oder die Schmelze ist in Salzsäure zu lösen, bevor die Diphenylcarbazidprobe angestellt wird.

4. ManganIV-oxyd und BleiIV-oxyd können auch durch Erwärmen kleiner Probemengen mit stark schwefelsaurer, chromatfreier[1]) Chromisulfatlösung im Mikrotiegel erkannt werden. Das entstehende Chromat wird nach Erkalten mit 1 Tropfen 1%iger Diphenylcarbazidlösung nachgewiesen.

5. Für den Nachweis von WolframVI-oxyd in Mineralien empfiehlt sich ein Natriumsuperoxydaufschluß im Mikrotiegel; die Schmelze wird mit der sauren Stannochloridlösung[2]) angetüpfelt.

6. Metallisches Wolfram und Molybdän. Drähte (Glühlampenfäden), hochlegierte Stähle, Konzentrate mit hohem Wolfram- oder Molybdän-Gehalt werden, z. B. im Porzellantiegel, mit Kaliumnitrit aufgeschlossen. In der wäßrigen Auslaugung der erkalteten Schmelze kann direkt auf Molybdän und Wolfram geprüft werden. Molybdän wird am besten mit der Xanthogenatreaktion[3]), Wolfram in bekannter Weise nachgewiesen.

7. a) Kieselsäure (Silicate): Bei dem im übrigen wie früher[4]) ausgeführten Nachweis wird die Schmelze im Platintiegel direkt in der warmen salpetersauren Ammoniummolybdatlösung aufgelöst. b) Silicium und Silicide werden mit Soda und Natriumperoxyd (1:1) auf einem Silber- oder Nickelblech geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird im Platintiegel in Salpetersäure gelöst und nach (a) weiterbehandelt. In der Lösung der Schmelze kann auf Schwermetall-Kationen geprüft werden.

Über einige neue Ausführungsformen der Elektrotüpfelanalyse berichtet H. Fritz[5]). II. Mitteilung. Die Elektro-Strichmethode[6]). Das Probematerial wird auf einem mit Reagenslösung getränkten und auf ein Stückchen Aluminiumblech flach aufgelegten Papierstreifen bewegt. Beispiel für die Elektro-Strichmethode ohne besondere Stromquelle: Legt man auf ein Stückchen Aluminiumblech einen mit Kaliumferrocyanidlösung getränkten Papierstreifen und schreibt darauf mit einem Eisendraht mit normaler Geschwindigkeit, so erscheinen die Schriftzeichen blau gefärbt. Eine starke Färbung bei raschem Ziehen des Striches läßt auf einen hohen Gehalt an dem fraglichen Element schließen und umgekehrt. Für diese Ausführungsart eignen sich nur hochempfindliche und spezifische Reaktionen.

---

[1]) Erweist ein Blindversuch Chromatgehalt, so ist die $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung mit schwefliger Säure aufzukochen. — [2]) F. Feigl, Tü.-R., 2. Aufl., S. 353, sinngemäß 192 (1935). — [3]) S. L. Malowan, vergl. diese Ztschrft. **79**, 202 (1930); I. Koppel, vergl. diese Ztschrft. **60**, 464 (1921). — [4]) F. Feigl, Tü.-R., 2. Aufl., S. 352, 357 (1935). — [5]) Mikrochemie **21**, 47 (1936/37); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **109**, 199 (1937). — [6]) Siehe H. Fritz, diese Ztschrft. **78**, 418 (1929); siehe auch S. I. Djatschkowski, W. Ustinskaja und Mitropolski, Journ. allg. Chem. (russ.) **3** (65), 478 (1933); vergl. diese Ztschrft. **108**, 344 (1937).

Bei der Elektro-Strichmethode mit Benutzung einer besonderen Stromquelle wird der negative Pol der Stromquelle mit dem Aluminiumblech verbunden, während das Probematerial in folgender Weise an den positiven Pol angeschlossen wird: Ein Stab aus Isoliermaterial enthält an einem Ende eine Bohrung, in die eine mit dem positiven Pol verbundene Metallschraube seitlich eingreift. Das Probematerial wird in die Bohrung eingeführt und festgeschraubt. Man kann mit dieser Vorrichtung wie mit einem Bleistift schreiben[1]). In beiden Ausführungsformen lassen sich qualitative Einzelnachweise in wenigen Sekunden ausführen. Die erste Ausführungsart ist weniger allgemein brauchbar.

III. Mitteilung. Die Verwendung von Wechselstrom in der Elektrotüpfelanalyse stellt eine Weiterentwicklung einer früheren Beobachtung von H. Fritz[2]) dar. Es lassen sich zwei Elemente gleichzeitig, mit einer einzigen Reagenslösung und auf einem und demselben Papierstreifen ohne vorhergehende Trennung oder Maskierung dann nachweisen, wenn eine Elektrode bewegt wird. Man kann entweder zwei gleiche oder zwei verschiedene Proben aus elektrisch leitendem Material untersuchen. In beiden Fällen wird an den beiden Enden des Tüpfelpapierstreifens je 1 Tropfen zweier verschiedener Reagenslösungen aufgebracht. Auf jedes dieser Enden wird nun ein Stückchen der Probe (z. B. einer Legierung) aufgelegt und der dazwischenliegende Teil des Tüpfelpapiers mit einer geeigneten Leitsalzlösung befeuchtet. Nach Einschaltung des Wechselstromes erscheint je eine gestrichelte Linie von verschiedener Farbe auf der Ober- und Unterseite des Papierstreifens.

Auch für die Elektrotüpfelanalyse mit ruhenden Elektroden läßt sich das Wechselstrom-Lichtnetz als Stromquelle verwenden. Man benutzt einen gewöhnlichen Klingeltransformator und nimmt die Spannung (3, 5 oder 8 V) von dessen Klemmen ab. Für die Arbeit mit Wechselstrom mit ruhenden Elektroden sind Reagenzien zu verwenden, die mit dem nachzuweisenden Element unlösliche Verbindungen liefern; das Papier soll nicht sehr saugfähig sein[3]). Auch die Bildungsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte ist von großem Einfluß. Da bei Verwendung von Gleichstrom das nachzuweisende Element fast immer von größeren Mengen anderer Elemente begleitet ist, arbeitet man besser mit Wechselstrom und erzielt je nach der Saugkraft des Papiers einen Effekt, der entweder nahezu reiner Gleichstromwirkung oder reiner Wechselstromwirkung entspricht.

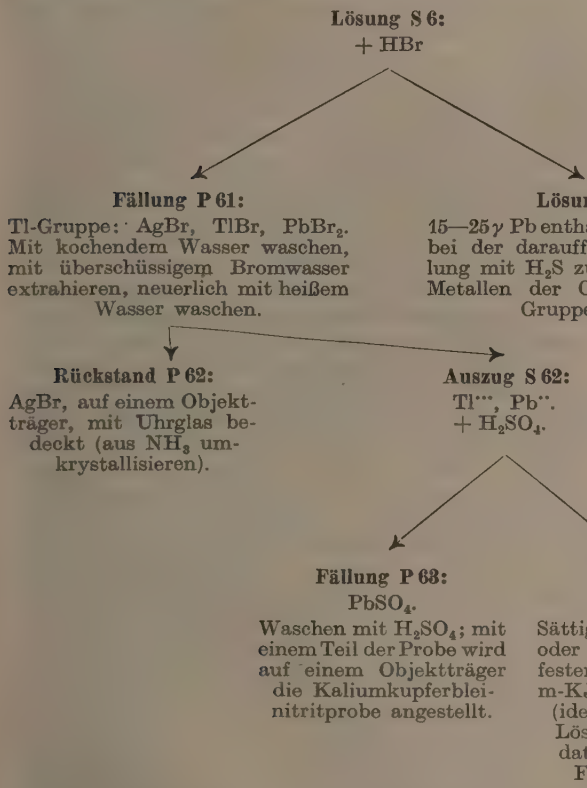
Wenn man anstatt Papier glashelles Cellophan verwendet, ergibt sich aus dessen Durchsichtigkeit, starker Beanspruchbarkeit und geringer Durchlässigkeit eine Reihe von Vorteilen.

A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes[4]) stellen Untersuchungen über qualitative Trennungen im Mikromaßstab an,

---

[1]) H. Fritz, diese Ztschrft. **78**, 418 (1929). — [2]) a. a. O. — [3]) Siehe S. L. Bhatia, Kolloid-Ztschrft. **50**, 55 (1930). — [4]) Mikrochemie **19**, 239 (1936). W. F. Spikes, Dissertation, New York 1936.

wobei sie dem Schema von A. A. Noyes und W. C. Bray[1]) folgen. Die allgemeine Arbeitstechnik ist von A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes[2]) eingehend beschrieben worden. Zuerst wird die Analyse der Thalliumgruppe[3]) (Ag, Tl, Pb) behandelt. Das Filtrat der bei Kochtemperatur mit Ameisensäure behandelten Lösung der Probe wird nach folgendem Gang verarbeitet:



Da eine eingehendere Beschreibung der versuchsweisen Ausführung zu viel Raum einnähme, wird auf das Original verwiesen. Man geht von 10 *cmm* der Probelösungen aus und verwendet eine Zentrifugalpipette[4]), einen Zentrifugenkonus, Capillarheber und -pipetten. Reagenzien- und Waschwasserzusätze liegen in der Größenordnung von

[1]) A system of qualitative Analysis for the rare elements (1927). — [2]) Introduction to the microtechnique of inorganic qualitative analysis (1935). — [3]) Nach der Einteilung von Noyes und Bray, a. a. O. Unter „Gruppen" sind in diesem Referat die Gruppen nach Noyes und Bray zu verstehen. — [4]) Benedetti-Pichler und Spikes, a. a. O., S. 77—78.

1—10 *cmm*. Die Waschungen und Trennungen sind mit Zentrifugieren verbunden. Die Technik kann auf das Filtrat der Wolfram-, Tantal- und Goldgruppe[1]) angewendet werden. Die Fällungen von Silberbromid, Bleisulfat und Thallojodid werden mit Standardfällungen bekannten Gehaltes grob quantitativ verglichen[2]). Makroskopische Erfassungsgrenzen als Bromide in 15 *cmm*: 0,5 γ Ag; 30,0 γ Pb[3]); 2,0 γ Tl. Die Grenzverhältnisse von Ag:Pb sind 1000:1 und umgekehrt; ebenso bei Ag:Tl und Tl:Pb. (Tabelle im Original.) Siehe auch im Abschnitt „Toxikologie. Forensische Chemie. Heilmittelchemische Nachweise und Bestimmungen“[4]).

Als Vorarbeiten zur optischen Identifizierung einiger Metalle mittels Phthalsäure bereiten K. P. Yorks und Mary L. Willard[5]) Metallphthalate nach J. B. Ekeley und C. Banta[6]), und zwar von Kalium, auch saures Salz[7]), Kobalt, Kupfer, QuecksilberII, Strontium, Zink und Nickel. Krystalleigenschaften und optische Daten sind im Original angegeben. Die Verfasser stellen auch Alkaloidphthalate dar, die später angeführt werden.

I. M. Korenman[8]) beschreibt weitere Mikroreaktionen auf präpariertem Bromsilberphotopapier und vergleicht deren Empfindlichkeit mit der auf Tüpfelpapier und Seidenfaden erreichten. Die Reagenspapiere werden wie in einer früheren Arbeit des Verfassers[9]) hergestellt. Die Tropfengröße beträgt für alle angeführten Reaktionen 0,25 *cmm*, der Vergleichstropfen auf Filtrierpapier hat 0,02 *ccm* Inhalt. Man beobachtet mit freiem Auge. Die Empfindlichkeit ist auf reagensimprägniertem Photopapier immer wesentlich größer als auf Filtrierpapier, erreicht sogar in manchen Fällen die Empfindlichkeit von Reaktionen auf dem Baumwollfaden oder auf der Seidenfaser[10]). Die Nachweise werden mit je 1 Tropfen der Probelösung (Fe‴, Cu″, Ni″, Sn″-Au‴, Sulfid, Nitrit) ausgeführt. Da sie analytisch nichts Neues, bieten, kann auf das Original verwiesen werden, wo auch die Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen für Photo- und Filtrierpapier angegeben sind. Hier sei nur erwähnt, daß man mit Photopapier, das mit Grießschem Reagens imprägniert ist, bis zu 0,2 γ Stickoxyde in 1 l Luft nachweisen kann[11]).

Beiträge zum Nachweis von Gallium mit Hilfe von Farbreaktionen liefert N. S. Poluektoff[12]). 1. Eine Grenzflächenreaktion mit Hilfe von Alizarin[13]) ist von geringem analytischen

---

[1]) Nach Noyes und Bray, a. a. O. — [2]) Benedetti-Pichler und Spikes, a. a. O., S. 131. — [3]) 1,0 γ als $PbSO_4$. — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **111**, 317 (1937). — [5]) Mikrochemie **19**, 227 (1936). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 59 (1917). — [7]) E. Widmer, Ztschrft. f. Krystallogr. **72**, 442 (1930). — [8]) Mikrochemie **21**, 17 (1936). — [9]) Diese Ztschrft. **97**, 418 (1934). — [10]) J. Donau, Arbeitsmethoden der Mikrochemie, S. 23, 31 (1913). F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 10 (1926). — [11]) I. M. Korenman, Hygiene, Sicherheit u. Pathol. d. Arbeit (russ.) Nr. 4, 104, 105 (1930). — [12]) Mikrochemie **19**, 248 (1936). — [13]) Die Farbreaktion auf Aluminium, siehe F. Feigl und Rosa Stern, diese Ztschrft. **60**, 9 (1921); auf Indium siehe A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff, Mikrochemie **16**, 227 (1935); vergl. diese Ztschrft. **104**, 291 (1936).

Wert. — 2. Nachweis mit Alkaliferrocyanid und MnanII-salz. Das in Galliumsalzlösung durch Alkaliferrocyanid ausgefällte Galliumferrocyanid[1]) bewirkt in einem geeigneten Gemisch einer MnanII-salz-Lösung und eines Oxydationsmittels eine rötlichbraune Färbung oder Fällung, die Poluektoff als induzierte Fällung von MnanII-ferricyanid oder MnanIII-ferrocyanid deutet. Ausführung als Reagensglasreaktion: Zu 1 *ccm* der neutralen oder schwach sauren Probelösung werden 3 *ccm* 0,5%ige Manganochloridlösung in 6 n- bis 7 n-Salzsäure zugesetzt. Nachher gibt man 5 Tropfen einer n-Kaliumferrocyanidlösung hinzu, von der je 20 *ccm* mit 10 Tropfen 0,1 n-Kaliumbromatlösung versetzt worden sind. In Abwesenheit von Gallium bleibt die Lösung hellgelb; ist es vorhanden, so bildet sich eine rötlichbraune Trübung bis Fällung. Bei kleinen Galliummengen erscheint die Fällung erst nach einiger Zeit, bei 0,05 *mg* Gallium (Grenzkonzentration 1:20000) nach etwa 5 min. Aluminium und Indium reagieren nicht. Zink bildet einen weißen Niederschlag, der den Nachweis kleiner Galliummengen erschwert. Der Nachweis wird durch alle Metall-Ionen beeinträchtigt, die in saurer Lösung schwerlösliche farbige Ferrocyanide bilden. — Ausführung als Tüpfelreaktion: 1 Tropfen der Probelösung wird in einem Porzellanschälchen mit 4 Tropfen 0,5%iger Manganochloridlösung in 6 n-Salzsäure und 1 Tropfen 2,5%iger Kaliumferrocyanidlösung, die auf 20 *ccm* 10 Tropfen 0,1 n-Kaliumbromatlösung enthält, versetzt. Gallium: Rötlichbrauner Niederschlag oder Trübung. Erfassungsgrenze 5 γ Ga in 0,04 *ccm*; Grenzkonzentration 1:8000. Siehe auch später bei „Mineralchemie".

G. Beck[2]) weist das Gallium mikrochemisch mit dem Aluminiumreagens Morin[3]) nach. Durch Bestrahlen mit Ultraviolettlicht wird der Aluminium- und Galliumnachweis wohl viel empfindlicher, aber unspezifisch [siehe unter 5]. — 1. Galliumnachweis in reiner Lösung: 1 *ccm* Galliumsulfatlösung wird mit 3 Tropfen 5%iger Morinlösung und 3 Tropfen Eisessig vermischt und im Sonnenlicht gegen eine schwarze Unterlage oder im Quecksilberlampenlicht im Dunkelraum betrachtet. Erfassungsgrenze (Sonnenlicht) 0,17 γ Ga/*ccm*; Grenzkonzentration 1: 6×10^6. Erfassungsgrenze (Ultraviolettlicht) 0,003 γ Ga/*ccm*; Grenzkonzentration $1:300 \times 10^6$. — 2. Nachweis des Galliums neben Aluminium: Die Fluorescenz des Aluminiumsalzes erlischt durch Komplexbildung mit NaF auch in mineralsaurer Lösung, während bei Gallium allein der so ausgeführte Fluorescenznachweis noch bis zu einer Grenzkonzentration von 0,04‰ Ga (Erfassungsgrenze 40 γ/*ccm*) gelingt. Ausführungsbeispiel: Versetzt man eine Aluminiumsulfatlösung (15% Al) mit je 3 Tropfen Morinlösung, Eisessig, 10%iger Schwefelsäure

[1]) P. E. Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **93**, 815 (1883); vergl. diese Ztschrft. **22**, 248 (1883). Ph. E. Browning und L. E. Porter, Americ. Journ. Science [4] **44**, 221 (1917); vergl. diese Ztschrft. **59**, 234 (1920). — [2]) Mikrochemie **20**, 194 (1936). — [3]) Fr. Goppelsröder, Journ. f. prakt. Chem. **101**, 408 (1867); vergl. diese Ztschrft. **7**, 195 (1867). E. Schantl, Mikrochemie **2**, 174 (1924). E. Eegriwe, diese Ztschrft. **76**, 440 (1929).

und mit 0,5 *ccm* 5%iger Natriumfluoridlösung, so bemerkt man im Sonnenlicht keine Fluorescenz. Auf Zusatz von 1 *ccm* Galliumsalzlösung tritt grüne Fluorescenz auf, und zwar noch sofort, wenn diese Lösung 0,04% Ga enthält. Im Ultraviolettlicht läßt sich noch ein Gemisch von 1 Ga:1000 Al von einer reinen Aluminiumsalzlösung unterscheiden. Erfassungsgrenze von Ga neben Al = 400 γ (Tageslicht); 8 γ (Ultraviolettlicht). — 3. Indiumacetat zeigt erst in etwa 1%iger Lösung schwache Tageslichtfluorescenz, die aber schon bei Zusatz von wenig Natriumfluorid verschwindet. — 4. Wäßrige Scandiumchloridlösung fluoresciert im Tageslicht nicht, auch nicht nach Natriumacetat- und Eisessigzusatz; im Ultraviolettlicht leuchtet Scandium sehr stark. Durch Natriumfluoridzusatz erlischt das Leuchten. — 5. Nach der erwähnten Behandlung fluorescieren ferner nur im Ultraviolettlicht die Salze einer Reihe von Elementen grün bis gelbgrün; bei vielen von ihnen verschwindet das Leuchten durch Zusatz von Natriumfluorid oder 10%iger Schwefelsäure (Tabelle und Einzelheiten im Original). Beryllium fluoresciert im Tageslicht in alkalischer Lösung. Magnesiumsalze fluorescieren, wenn man sie mit Ammoniumcarbonat oder mit Ammoniumchlorid + Ammoniak versetzt. Zinkatlösungen fluorescieren im Ultraviolettlicht gelborange. — 6. Noch eine 0,18%ige Zirkoniumsulfatlösung gibt mit Morin in schwach salzsaurem Medium gelbliche Ultraviolettfluorescenz. Zusatz von Natriumacetat verschiebt die Erfassungsgrenze auf 90 γ/*ccm*. — Eine mineralchemische Anwendung wird später im entsprechenden Abschnitt angegeben.

Im Thalliumnachweis von L. Kuhlberg[1]) erscheinen zwei Reaktionen vereinigt: 1. Tetraäthyldiamino-o-Nitrotriphenylmethan [Leukobrillantgrün[2])] wird in saurem Medium zum Brillantgrün oxydiert, z. B. durch ThalliumIII. 2. Das nach (1) entstandene ThalliumI-Salz wird durch Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung in unlösliches Thallihydroxyd übergeführt. — Reagenzien: 1. Leukobrillantgrün wird nach der nur wenig modifizierten Vorschrift von O. Fischer und C. Schmidt[3]) hergestellt. Sowohl die feste Leukobase als die Lösung von 0,1 *g* Leukobase in 5 *ccm* Essigsäure sind in dunkler, dicht schließender Flasche aufzubewahren. 2. Gesättigte Ferricyankaliumlösung. — Ausführung: Die Probelösung wird mit 5—6 Tropfen Lauge und 3 Tropfen (2) versetzt und sorgfältig durchgemischt. Das ausfallende Thallihydroxyd wird auf dem Papierfilterschälchen einer Knopfnutsche nach R. Willstätter (Skizze im Original) gesammelt, 3—4mal mit Wasser ausgewaschen und auf dem Filter mit (1) angetüpfelt. Thallium ergibt eine intensive Blaugrünfärbung. Erfassungsgrenze 0,01 γ Tl (0,1 *ccm*); Grenzkonzentration 1:10000000. — Thalliumnachweis neben allen anderen Kationen: 0,2—0,3 *ccm* der Probelösung werden mit 0,2 *ccm* 2 n-Natriumsulfatlösung[4]) versetzt und filtriert; das Filtrat wird dann mit 0,5 *ccm* 0,5 n-Natronlauge versetzt. Man filtriert durch ein Filterchen

[1]) Mikrochemie **19**, 183 (1936). — [2]) Vom Verfasser als „Leuko-orthodiamantgrün" bezeichnet. — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **17**, 1889 (1884). — [4]) Zur Fällung von $Pb^{\cdot\cdot}$.

in einen Tiegel, dessen Inhalt man nun mit 2—3 Tropfen (2) versetzt. Der Niederschlag wird im Papierfilterschälchen (siehe oben) gesammelt, 5—8mal mit Wasser ausgewaschen und mit 1 Tropfen (1) angetüpfelt. So können Thalliumspuren neben den meisten der gewöhnlich vorkommenden Kationen und neben Te-, Th-, UO_2-, Ce-Salzen und Arsenaten nachgewiesen werden. 0,25 γ Tl sind neben 500 γ Zn, Cr, Ce, Co, Cu, UO_2 leicht erkennbar.

I. M. Korenman und Sch. Sch. Messonshnik[1]) ermitteln die optimalen Konzentrationen der zu den bekannten Mikrokrystallfällungen des Bleis[2]) benutzten Reagenzien und die Grenzverhältnisse dieser Reaktionen in der Absicht, Bleinachweise ohne vorhergehende Trennung von anderen Metallen auszuführen. — 1. Fällung als Bleichlorid. Bei einer Salzsäurekonzentration von 5 normal wird die absolute Erfassungsgrenze der Reaktion erreicht: 0,2 γ Pb; Grenzkonzentration 1:10000. Bei je 0,5 γ Pb/Tropfen betragen die einzelnen Grenzverhältnisse Pb:(Ag; $Hg_2^{\cdot\cdot}$; $Hg^{\cdot\cdot}$; Cu; Cd; Bi) = 1:(100; 80; 25; 10; 40; 10). In Gegenwart von Zinn ist der Nachweis kaum ausführbar, neben Kupfer- oder Wismutsalzen ist er wenig zuverlässig. — 2. Die Fällung als Bleijodid wird mit geringfügiger Modifikation wie bei H. Behrens und P. D. Kley[3]) ausgeführt. Mit 0,1—0,2 n-Jodkaliumlösung erreicht man die absolute Erfassungsgrenze (0,075 γ Pb); Grenzkonzentration 1:26600. 0,5 γ Pb lassen sich in folgenden Grenzverhältnissen zu jedem einzelnen der folgenden Metalle nachweisen: Pb; $Sn^{\cdot\cdot}$; $Hg^{\cdot\cdot}$; Cd; Cu; Ag; $Hg_2^{\cdot\cdot}$; Bi = 1:100; 100; 50; 25; 25; 25; 10. — 3. Die Verfasser finden, daß Bleisulfat[4]) sofort in gut ausgebildeten Krystallen entsteht, wenn man die Schwefelsäure zur salpetersauren Probelösung hinzufügt. Die absolute Erfassungsgrenze von 0,02 γ Pb liegt bei einer Schwefelsäurenormalität von 0,25 n bis n (Grenzkonzentration 1:100000). 0,5 γ Pb lassen sich neben 200 γ $Hg_2^{\cdot\cdot}$ bezw. 100 γ Ag oder 50 γ Ca nachweisen. Bei Gegenwart von Barium- und Strontiumsalzen muß vor der Fällung des Bleis als Sulfat eine Trennung stattfinden. — 4. Fällung als Kalium-Cupribleinitrit[5]). Die Verfasser empfehlen folgende Ausführung: 1 Tropfen der sauren oder neutralen Probelösung wird auf dem Objektträger zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 1 Tropfen eines Gemisches von gleichen Raumteilen 30%iger Essigsäure und gesättigter Lösungen von Kaliumnitrit, Kupferacetat und Ammoniumacetat benetzt. Erfassungsgrenze 0,009 γ Pb; Grenzkonzentration 1:220000. Das Mischreagens behält die erwähnte Empfindlichkeit unter gutem Verschluß nur 3—4 Tage bei. Ausgehend von 5 γ Pb erreicht man Einzel-Grenzverhältnisse von Pb:Cu: HgII: SnIV; Cd; Ag; Bi = 1:660; 100; 100; 50:25:5. ZinnII muß vorher zu ZinnIV oxydiert werden. Bei ungünstigen Grenzverhältnissen werden einige Tropfen der Probelösung in einem

[1]) Mikrochemie **20**, 189 (1936); Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 168 (1936). — [2]) H. Behrens und P. D. Kley, Mikrochemische Analyse, 4. Aufl., S. 92 (1921). — [3]) a. a. O., S. 92. — [4]) a. a. O., S. 94. — [5]) a. a. O., S. 93. N. Schoorl, Beiträge zur mikrochemischen Analyse, S. 20, 21 (1909).

Zentrifugenröhrchen mit überschüssiger n-Schwefelsäure versetzt, der Niederschlag der Sulfate von Pb, Ba, Sn (gegebenenfalls auch Silber- und Calciumsulfat) wird abzentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit mit einer Capillare abgesaugt; dann wird der Niederschlag mit Schwefelsäure gewaschen und in einigen Tropfen Ammoniumacetatlösung gelöst. Nach nochmaligem Zentrifugieren wird das Blei wie oben nachgewiesen, was noch bei 150fachem Überschuß an den meisten gewöhnlicheren Kationen gelingt. (Tabellen im Original.)

Die lebhaft gefärbten KupferIII-Komplexsalze der Tellur-[1]) und Perjodsäure[2]) werden von F. Feigl und R. Uzel[3]) in der qualitativen Mikroanalyse verwertet. — a) Nachweis von Kupfer in Lösungen, die keine anderen Kationen enthalten: 1 Tropfen der Probelösung wird in einem Mikroporzellantiegel nacheinander mit je 1 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Tellursäure (Alkalitellurat) oder Perjodsäure (Alkaliperjodat) und 1 Tropfen 2 n-Lauge versetzt. Dann trägt man eine Spatelspitze Alkalipersulfat ein und erwärmt bis zum Kochen. Kupfer ergibt eine braunrote bis gelbe Färbung. Ein Blindversuch ist nur bei sehr kleinen Kupfermengen auszuführen. Erfassungsgrenze 0,02 γ Cu; Grenzkonzentration 1:2500000. — Bei Gegenwart anderer mit Alkalilauge fällbarer Kationen, die aber in nicht zu großen Mengen vorhanden sein sollen, empfiehlt es sich, in einem Mikroprobierröhrchen mit großem Tellur-(Perjod-)säureüberschuß zu arbeiten und dann zu zentrifugieren. Die überstehende Lösung ist braunrot bis gelb. Ammoniumsalze, viel Chrom und Mangan stören. — b) Nachweis von Tellursäure und Perjodsäure: α) Man versetzt 1 Tropfen der alkalischen Probelösung mit 1 Tropfen Kupfersulfatlösung (1:50000), 1 Tropfen 2 n-Lauge und etwas festem Alkalipersulfat und kocht auf. Gelbfärbung zeigt Tellur- oder Perjodsäure an. Erfassungsgrenze 0,5 γ Te (als H_6TeO_6); Grenzkonzentration 1:100000. Erfassungsgrenze 2 γ H_5JO_6; Grenzkonzentration 1:25000. So läßt sich JO_4' neben vielen oxydierenden und anderen Anionen nachweisen. Wasserstoffperoxyd oder Peroxyde sind vor der Reaktion durch Eindampfen zu zerstören. Man kann noch 1 γ Te neben der 500fachen Menge Selen (als Selensäure) nachweisen. Da aber Selenit-Ion den Nachweis verhindert, ist vor Ausführung der Tellursäurereaktion mit überschüssigem Brom in saurer Lösung zu oxydieren und dann alkalisch zu machen. — β) Man kann Tellur- und Perjodsäure auch daran erkennen, daß sie die katalytische Wirkung des Kupfers auf die Umsetzung von Mn^{++}- mit BrO'-Ion in alkalischer Lösung aufheben[4]). Reagenzien: 1. Kupfer-Manganlösung: 100 *ccm* einer 0,04%igen Lösung von $MnCl_2 . 4 H_2O$

---

[1]) B. Brauner und B. Kužma, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 3362 (1907); vergl. diese Ztschrft. **50**, 519 (1911). — [2]) M. Vrtiš, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 429 (1925). — [3]) Mikrochemie **19**, 132 (1936). — [4]) Siehe den Mn-Nachweis von F. Feigl und E. Fränkel, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 539 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 337 (insb. S. 338) (1933). F. Feigl, Tü.-R., 2. Aufl., S. 56 (1935). Cu-Nachweis von K. M. Filimanowitsch, vergl. diese Ztschrft. **86**, 243 (1931); **94**, 118 (1933).

werden mit 1 Tropfen einer 4%igen Lösung von $CuSO_4 . 5 H_2O$ versetzt. 2. Natriumhypobromitlösung: Frisch bereitete Lösung von Brom in 2 n-Natronlauge. — Ausführung: 1 Tropfen der Probelösung wird in einem Mikroprobierglas mit je 1 Tropfen (1) und (2) versetzt. Gleichzeitig wird ein Blindversuch angestellt. Beide Gläser werden einige Minuten lang in siedendes Wasser getaucht oder über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Bei Anwesenheit von Tellur- oder Perjodsäure erscheint die Lösung farblos oder schwach gelblich, die Blindprobe zeigt deutliche Permanganatfarbe. Erfassungsgrenze 0,2 γ Te (als H_6TeO_6); Grenzkonzentration 1:250000. Erfassungsgrenze 0,5 γ H_5JO_6; Grenzkonzentration 1:100000. Diese Reaktion ist nicht nur empfindlicher als die unter b, α angegebene Methode, sondern sie ermöglicht auch den Nachweis von 2,5 γ Te neben der 20000fachen Menge Se (als H_2SeO_4). Liegt das Selen als Selenit-Ion vor, so ist es wie oben zu oxydieren.

Feigl und Uzel[1]) weisen ferner Kobalt durch Natrium-pentacyanopiperidin-ferroat nach, das nach W. Manchot und P. Woringer[2]) in saurer Lösung mit Kobaltsalzen einen grasgrünen, schleimigen Niederschlag erzeugt. Die Herstellung des Reagenses ist im Original ausführlich beschrieben. Zur Bereitung einer Vorratslösung, die etwa 1 Woche haltbar ist, löst man 0,1 *g* des festen Ferroats in 10 *ccm* Wasser, gibt zu dieser Lösung 2—3 Tropfen Piperidin und säuert mit verdünnter Essigsäure eben an. — a) Kobaltnachweis in reiner Lösung: Auf Tüpfelpapier (Schleicher & Schüll, No. 601) wird nacheinander je 1 Tropfen der 1%igen Reagenslösung und der neutralen oder schwach sauren Probelösung aufgetragen. Kobalt gibt sich als grasgrüner, durch Wasser nicht auswaschbarer Fleck oder Ring zu erkennen. Erfassungsgrenze 0,05 γ Co; Grenzkonzentration 1:1000000. — b) Kobaltnachweis neben Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe. QuecksilberII-Salze werden durch Zusatz von Alkalisulfit in ein komplexes Ion übergeführt, so daß 0,5 γ Co neben der 500fachen Quecksilbermenge wie folgt nachgewiesen werden können: Zu 1 Probetropfen (im Mikrotiegel oder auf der Tüpfelplatte) wird ein wenig festes Natriumsulfit zugesetzt. Wird die Lösung auf ein mit Ferroatreagens getränktes Papier aufgetragen, so beweist eine auftretende Grünfärbung die Gegenwart von Kobalt. Die Störung durch KupferII-Salze wird folgendermaßen beseitigt: Zu 1 Tropfen der Probelösung (im Tiegel oder auf der Tüpfelplatte) gibt man festes Kaliumjodid und etwas festes Natriumsulfit. Nach der Entfärbung bringt man das Gemisch auf das Reagenspapier. Bei kleinen Kobaltmengen tritt die Grünfärbung erst nach Abspülen mit Wasser hervor. Grenzverhältnis: 0,5 γ Co neben 500facher Kupfermenge. Silber kann als Chlorid, Blei als Sulfat, Wismut als Phosphat in saurer Lösung abgeschieden werden. Cadmium stört nicht; es sind noch 0,5 γ Co neben 200facher Cd-Menge nachweisbar. — c) Kobaltnachweis neben Metallen der Ammoniumsulfidgruppe. Obwohl Nickel vom Reagens als grünlichweißer Niederschlag

[1]) a. a. O. — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 3514 (1913).

gefällt wird, läßt sich noch 1 γ Co neben der 250fachen Nickelmenge wie folgt erkennen: 1 Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit festem Natriumacetat und festem Dimethylglyoxim verrührt und der entstandene Brei auf Tüpfelpapier gebracht. Nach Einsaugen der Flüssigkeit bestreicht man den feuchten Umkreis des Nickeldimethylglyoxims mit der Reagenslösung: Kobalt erscheint als grüner Ring. Um Kobalt neben Eisen nachzuweisen, wird das EisenIII vorher durch Dinatriumphosphat gefällt. Die Arbeitsweise ist der vorstehend beschriebenen analog. Es läßt sich 1 γ Co neben der 1000fachen Eisenmenge nachweisen. Fe + Ni: Setzt man Phosphat und festes Dimethylglyoxim zu, so erfaßt man noch 1 γ Kobalt neben der 100fachen Nickel- und der 500fachen Eisenmenge. Die nur in konz. Lösung störenden ChromIII-Salze werden mit Wasser ausgewaschen. 1 γ Kobalt läßt sich neben 500facher Manganmenge nachweisen. Zum Nachweis kleiner Kobaltmengen neben Zink oder Aluminium wird 1 Probetropfen auf der Tüpfelplatte mit so viel 2 n-Kalilauge verrührt, daß sich die Hauptmenge des entstandenen Niederschlages wieder löst. Die Flüssigkeit wird auf Filtrierpapier gebracht. Tüpfelt man jetzt mit angesäuerter Reagenslösung, so treten dort, wo Kobalthydroxyd vorhanden war, grüne Flecken auf. So läßt sich in 1 Tropfen 1 γ Co neben der 1000fachen Zinkmenge nachweisen. 200 Teile Uran beeinträchtigen den Nachweis von 1 Teil Kobalt nicht. Größere Uranylsalzmengen werden vor dem Kobaltnachweis aus essigsaurer Lösung als Natriumuranylacetatbrei ausgeschieden. Es ist noch 1 γ Kobalt neben der 1000fachen Uranmenge erkennbar. — d) Ammoniumsalze erniedrigen die Empfindlichkeit des Nachweises. In einer Kobaltsalzlösung, die Fe:Ni:Mn:Zn:Co im Verhältnis von 200:20:20:60:1 enthält, wird Kobalt wie folgt nachgewiesen: Man erwärmt mit überschüssiger Lauge, zentrifugiert, löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure (+schwefliger Säure), neutralisiert mit Lauge, versetzt mit festem Dimethylglyoxim + Dinatriumhydrophosphat, bringt den Brei auf Filtrierpapier und tüpfelt mit der Reagenslösung.

J. V. Dubský und E. Krametz[1]) modifizieren den Mikronachweis des Berylliums mit Chinalizarinlösung von Hellmut Fischer[2]) und wenden den Magnesium- und Aluminiumnachweis mittels Alkannins und Naphthazarins von J. V. Dubský und E. Wagner[3]) in veränderter Form auf den Berylliumnachweis an. — 1. Reagens: 0,05%ige alkoholische Chinalizarinlösung, von der 30 Tropfen kurz vor Gebrauch mit 5 Tropfen 10%iger Äthylendiaminlösung gemischt werden; die entstehende Flüssigkeit ist violett. — Ausführung: Beryllium färbt das Reagens in Rein-Blau um; es ist ein Blindversuch anzustellen. Bei schwächerer Konzentration arbeitet man in Mikroprobiergläsern, die axial gegen eine weiße Unterlage betrachtet werden. Die Erfassungsgrenze ist fast dieselbe, wie in Tü.R., S. 242 an-

[1]) Mikrochemie **20**, 57 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **73**, 54 (1928). Siehe auch F. Feigl, Tü.-R., 2. Aufl., S. 242 (1935). — [3]) Mikrochemie **17**, 186 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 280 (1936). Siehe schon J. Formanek, diese Ztschrft. **39**, 409 (1900).

gegeben. Grenzkonzentration 1:1000000. — 2. Reagens: 30 Tropfen 0,03%iger alkoholischer Naphthazarinlösung werden vor Gebrauch mit 5 Tropfen 10%iger Äthylendiaminlösung gemischt. — Ausführung: Das Reagens wird beim Verdünnen mit Wasser rein blau; durch Zusatz einer Berylliumsalzlösung färbt es sich rotviolett. Man vergleicht mit einer Blindprobe wie unter (1) bei Seitenlicht. Erfassungsgrenze 1,2 γ Be. — 3. Eine Lösung von 0,05 *g* Alkannin in 100 *ccm* Alkohol gibt mit Äthylendiamin ein Reagens, das nach Verdünnung mit Wasser blau, mit Berylliumsalzlösung rotviolett wird. Im Vergleich mit einer Blindprobe ergibt sich eine Erfassungsgrenze von 1,3 γ Be. Verwendung von Ammoniak oder Natronlauge statt Äthylendiamin setzt die Erfassungsgrenze auf 2 γ herab.

Der von Feigl und Uzel[1]) angegebene Nachweis von Hydroxylamin mit EisenII-oxyd beruht auf der zuerst von W. R. Dunstan und T. S. Dymond[2]) beobachteten Oxydation der EisenII-Salze durch Hydroxylamin. Das hierbei entstandene Ammoniak wird nach F. Feigl[3]) nachgewiesen. Ammoniumsalze müssen abwesend sein. Die gleichfalls störenden Nitrite lassen sich durch Erwärmen der sauren Probelösung mit Natriumazid entfernen. Hydrazin stört nicht, wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet. — Ausführung: In die Hülse des Gasentwicklungsapparates werden nacheinander 1 Tropfen der sauren Probelösung, einige Kryställchen Ferrosulfat und 1 Tropfen 2 n-Lauge eingetragen. Man verfährt weiter wie beim Ammoniaknachweis[4]), nur läßt man 10 min bei Zimmertemperatur stehen. Die Erfassungsgrenze ohne Benzidinzusatz beträgt 0,1 γ Hydroxylamin; Grenzkonzentration 1:500000. Durch Nachbehandlung mit Benzidinacetatlösung[5]) kann man noch 0,05 γ Hydroxylamin nachweisen. Nach diesem Verfahren lassen sich 0,5 γ Hydroxylamin neben der 3000fachen Menge Hydrazin erkennen.

M. T. Koslowsky und A. J. Penner[6]) ersetzen das Ammoniak in der bereits von ihnen[7]) bearbeiteten Blausäurereaktion von G. Denigès[8]) durch Amine, um dadurch die Reaktion zu verfeinern. Es werden nur primäre Amine untersucht. Die Verfasser arbeiten wie in der ersten Mitteilung in der Gaskammer mit dem einzigen Unterschied, daß anstatt eines Tropfens Ammoniak 1 Tropfen des betreffenden Amins mit der 1,5%igen Alloxanlösung gemischt wird, um den hängenden Tropfen herzustellen. Bei 15 min langer Einwirkung reagieren Äthylamin*), Propylamin, Butylamin*), Anilin, o-, m-, p-Toluidin, o-Anisidin und p-Amidophenol positiv. Die Krystalle sind meist Nadeln oder Nadelbüschel verschiedener Größe. Am empfindlichsten reagiert Butyl-

[1]) a. a. O. — [2]) Journ. Chem. Soc (London) **51**, 646 (1887). Siehe auch F. Haber, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 2444 (1896). — [3]) (Mit H. Ballaban und K. Wiechowski), Mikrochemie **13**, 129 (insb. S. 134) (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 202 (1934). — [4]) F. Feigl, a. a. O., S. 134. — [5]) F. Feigl, a. a. O., S. 135. — [6]) Mikrochemie **21**, 82 (1936). — [7]) Arch. der Pharm. **272**, 792 (1934); vergl. diese Ztschrft. **104**, 295 (1936). — [8]) Mikrochemie **4**, 149 (1936); vergl. diese Ztschrft. **104**, 295 (1936). Siehe auch A. Strecker, Ann. der Chem. **113**, 47 (1860). — *) Mikrophotogramm im Original.

amin. Erfassungsgrenze 0,13 γ CN′ (sogar nach 15 min Einwirkungsdauer); Grenzkonzentration 1:400000. (Die Aminlösung ist 0,05 m; das Gemisch Butylamin-Alloxan wird unwirksam, wenn man es vor Ausführung der Reaktion 5 min lang stehen läßt. Bei Verwendung von 4—5%iger Ammoniaklösung hatte G. Denigès (a. a. O.) eine Erfassungsgrenze von 0,5 γ CN′ und eine Grenzkonzentration von 1:380000 gefunden. Bei den untersuchten Aminen zeigt sich der von F. Feigl[1]) beobachtete Beschwerungseffekt. P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Klockmann. W. M. Hartmann.

Chrom. Von den neueren qualitativen Nachweisreaktionen des Chroms haben bekanntlich zwei Verfahren größere Bedeutung erlangt. Sie beruhen auf der Violettfärbung, die das Chromat-Ion mit Diphenylcarbazid[2]) ergibt, bezw. auf der Blaufärbung, die bei der Einwirkung von Chromaten auf Benzidinacetat entsteht. Für die letztgenannte Farbreaktion in ihrer Ausführung als Mikroprobe werden nach der Vorschrift von N. A. Tananaeff[3]) Chrom III-salze mit Natriumsuperoxyd in Chromat übergeführt; dieses wird dann auf Benzidin getüpfelt. Die Erfassungsgrenze der recht empfindlichen Reaktion ist von Tananaeff mit 0,25 γ angegeben.

Einen bemerkenswerten Beitrag über den Mechanismus dieser Benzidinreaktion hat Leonid Kuhlberg[4]) geliefert. Kuhlberg weist nach, daß die bedeutende Empfindlichkeit der Chrom-Benzidin-Reaktion auf die Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxyds zurückzuführen ist, das durch die Umsetzung zwischen Natriumsuperoxyd und Benzidinacetat entsteht. (Ähnliche Erhöhungen der Reaktionsfähigkeit durch das für sich mit Benzidin nicht reagierende Wasserstoffsuperoxyd sind bekannt.) An Stelle von Benzidin kann zweckmäßig auch o-Tolidin Verwendung finden, das schon für sich allein merklich empfindlicher anspricht als Benzidin; durch Wasserstoffsuperoxyd erfährt auch hier die Reaktionsfähigkeit eine weitere Erhöhung. Welche Empfindlichkeitssteigerung durch Wasserstoffsuperoxydzusatz einerseits, durch Verwendung von Tolidin andererseits erzielt wird, veranschaulichen die folgenden Werte für die maximale Verdünnung, bei der noch positive Reaktion erhalten wird:

---

[1]) Tü. R., 2. Aufl., S. 6 (1935). J. V. Tamchyna, Mikrochemie **9**, 229 (1931). P. Krumholz und H. Watzek, Mikrochemie **19**, 55 (1935); vergl. diese Ztschrft. **109**, 202 (1937). — [2]) P. Cazeneuve, vergl. diese Ztschrft. **41**, 568 (1902). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **140**, 327 (1924); vergl. diese Ztschrft. **67**, 162 (1925/26). — [4]) Mikrochemie **20**, 244 (1936).

Reagens	Maximale Verdünnung bei Ausführung der Chromat-Reaktion als Makroprobe		Tüpfelprobe	
Benzidin allein	1 : 8200	[1])	1 : 2720	[2])
Benzidin + H_2O_2	1 : 82000		1 : 8000	
Tolidin allein	1 : 164000		1 : 13000	
Tolidin + H_2O_2	1 : 2560000		1 : 270000	

Es empfiehlt sich hiernach, beim Chromatnachweis nach Tananaeff tunlichst Tolidin, zum mindesten aber das Benzidin in Mischung mit Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden (nach Kuhlberg ist eine Mischung aus gleichen Volumteilen 1%iger alkoholischer Benzidinlösung und 20—30%igem Wasserstoffsuperoxyd zweckmäßig). *Arbeitsvorschrift:* 1 *ccm* der Probelösung wird mit 2 *ccm* Acetatpufferlösung vom p_H-Wert 4 und 0,2 *ccm* Reagenslösung versetzt. — Soll das Verfahren als Tüpfelprobe ausgeführt werden, so trägt man auf Filtrierpapier nacheinander je einen Tropfen der Probelösung, der Puffermischung und der Reagenslösung auf. Bei sehr kleinen Chromatmengen ist der Fleck etwas zu erwärmen.

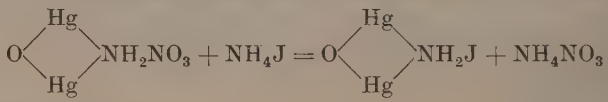
Als maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Alkalidichromaten empfiehlt G. Tsatsa[3]) die in üblicher Weise mit 0,1 n-Kalilauge durchzuführende Titration der Essigsäure, die bei der Fällung von Bichromaten mittels Bariumchlorids in natriumacetathaltiger Lösung in Freiheit gesetzt wird. Es wird hierbei eine so befriedigende Genauigkeit festgestellt, daß das Verfahren auch zur Titereinstellung von Alkalilösungen in der Acidimetrie vorgeschlagen wird. (Fällungsbedingungen vorausgesetzt, die eine Abscheidung von reinem neutralen Bariumchromat gewährleisten, kann der von Tsatsa mitgeteilte Befund nicht überraschen, da mit der Genauigkeit einer Essigsäuretitration zu rechnen ist. Man vergleiche hierzu aber auch die im Schrifttum erörterte Möglichkeit des Mitfallens saurer Bariumchromate[4]), die trotz guter Umschlagsschärfe einen Minderverbrauch an Lauge bedingen müssen. R. Kl.)

P. G. Popow und M. A. Nechamkina[5]) prüfen erneut die Möglichkeit der Chrombestimmung nach dem von K. Someya[6]) entwickelten Verfahren der Reduktion mittels flüssiger Amalgame. Während Someya beobachtet hatte[7]), daß sich ChromIII-salz im Zinkamalgam-Reduktor quantitativ nur in salzsaurer Lösung und bei Abwesenheit von Sulfaten

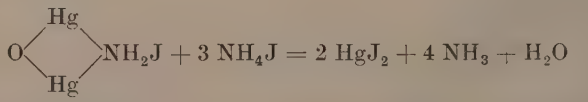
[1]) Entsprechend 390; 39; 19,5; 1,25 γ Cr_2O_7 je 3,2 *ccm* Volumen. — [2]) Entsprechend 0,66; 0,22; 0,13; 0,0066 γ Cr_2O_7 je Tüpfeltröpfchen von 1,7 *cmm*. — [3]) Praktika **10**, 235 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4187 (1936). — [4]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, 2. Aufl., S. 155 (1931). — [5]) Ukrain. chem. Journ. (russ.) **10**, 187 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3547 (1936). — [6]) Über Prinzip des Verfahrens und Arbeitsweise vergl. diese Ztschrft. **66**, 281 (1925); Berichte über weitere Mitteilungen Someyas über die „Anwendung flussiger Amalgame in der volumetrischen Analyse" finden sich in dieser Ztschrft.: **68**, 415 (1926); **70**, 466 (1927); **71**, 75, 77 (1927); **73**, 255 (1928); **85**, 197 (1931); **87**, 131, 132 (1932). — [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **160**, 355 (1927).

reduzieren ließ, sollte nach Befunden von A. Asmanow[1]) auch in schwefelsaurer Lösung bis zu 10 n-Säurekonzentration vollständige Reduktion zu erwarten sein. Die Versuche von Popow und Nechamkina, gleichfalls unter Verwendung schwefelsaurer Lösungen durchgeführt, lassen erkennen, daß die widersprechenden Befunde von Someya und Asmanow eigenartigerweise durch die Verschiedenheit des Anions bedingt zu sein scheinen. Liegt nämlich die zu reduzierende Chromverbindung in Form von *Chromalaun* (oder *Kaliumdichromat*) vor, so führt die Reduktion in schwefelsaurer Lösung stets quantitativ zur 2-wertigen Stufe (es bestätigen sich also die Resultate von Asmanow, dessen Arbeit zufällig das Chromosulfat zugrunde lag). Liegt dagegen das ChromIII-salz — wie bei Someya — als *ChromIII-chlorid* vor, so erhalten auch Popow und Nechamkina in schwefelsaurer Lösung niedrigere Werte als in Salzsäure und als der völligen Reduktion entspricht. — Zur praktischen Ausführung sei noch folgendes bemerkt: Eine 6 n-Schwefelsäure stellt für die Reduktion von ChromIII-sulfat oder Bichromat im Zinkamalgam-Reduktor das Optimum der Säurekonzentration dar. Die Verfasser empfehlen hierbei, den Reduktor unmittelbar vor der Reduktion mit konzentrierter Schwefelsäure zu beschicken, wodurch die Verdünnungswärme ausgenutzt wird. An die Reduktion schließt sich wie bei Someya die Titration zu $Cr^{\cdots}$ mittels Permanganats an, die, wie bei Chromolösungen erforderlich, unter Kohlendioxydschutz durchzuführen ist.

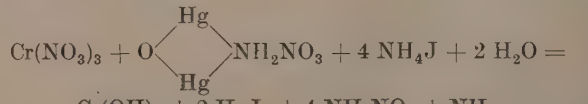
Zur quantitativen Bestimmung des 3wertigen Chroms schlägt B. Šolaja[2]) in Fortführung einer früheren Untersuchung die Fällung mittels ammonbasischer Quecksilbersalze, insbesondere des Nitrats der Millonschen Base, vor. Diese Fällungsmöglichkeit ergibt sich aus der Alkalisierung, die sich durch Umsetzung der Millonschen Base mit zugefügtem Ammoniumjodid nach der Gleichung



und weiterhin nach



sehr genau abstufbar erzielen lassen soll, wodurch bei Gegenwart von ChromIII-salzen, etwa nach



---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **160**, 209 (1927). — [2]) Arhiv za Hemiju i Farmaciju **8**, 35 (1934); hierzu vergl. auch diese Ztschrft. **94**, 344 (1933).

eine quantitative Abscheidung des Chroms erreicht wird. Unter Arbeitsbedingungen, bei denen ein p_H-Wert zwischen 5 und 5,5 eingehalten wird, gelingt es nach Šolaja auch, $Cr^{\cdots}$ in einmaliger Fällung quantitativ von $Mn^{\cdot\cdot}$ zu trennen. *Arbeitsvorschrift:* Man fügt zu der zu fällenden Chromlösung Nitrat der Millonschen Base in feiner wäßriger Suspension und weiterhin aus einer Bürette tropfenweise 1,5%ige Lösung von reinstem Ammoniumjodid, bis die Chromfällung vollständig geworden ist (wobei mit einem p_H-Wert von etwa 5,5 gerechnet werden kann). Der Niederschlag wird dreimal dekantiert, in einen kleinen Filtertiegel filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Dann wird anfangs in der Kälte, später auf allmählich vergrößerter Flamme trockener Wasserstoff übergeleitet, wobei schließlich nur Chromoxyd zurückbleibt, das als solches ausgewogen wird. Belegzahlen zeigen sowohl bei reinen Chromlösungen ($CrCl_3$) als auch bei Gegenwart von Mangan ($CrCl_3 + MnCl_2$) durchweg Abweichungen von unter 1 *mg*. Das Verfahren ist nur dann anwendbar, wenn in der Lösung keine Ionen vorhanden sind (gemeint sind offenbar größere Mengen. R. Kl.), die mit Chrom stark komplexe Verbindungen bilden, von denen der Verfasser im einzelnen F', Cl', Br', SO_4'', CH_3CO_2', C_2O_4'' anführt. [Zur ammoniakfreien Fällung des Chroms als Hydroxyd stehen im Jodid-Jodat-Verfahren von A. Stock[1]) wie im Azid-Nitrit-Verfahren von Fr. L. Hahn[2]) Möglichkeiten zur Verfügung, die durch ihre vorzügliche Genauigkeit und Trennschärfe analytischen Ansprüchen ebenso genügen und überdies den Vorteil einer wesentlich einfacheren Arbeitsweise bieten. Neue Fällungsmethoden dürften daher nur dann zu allgemeinerer Anwendung gelangen, wenn mit diesen Verfahren ganz besondere Vorteile verbunden sind. R. Kl.]

Über ein elektrometrisches Verfahren zur Bestimmung des dreiwertigen Chroms in Chromsäure und Verchromungsbädern von H. H. Willard und Philena Young[3]) ist bereits früher an dieser Stelle berichtet worden. Nach einer neueren Mitteilung von Philena Young[4]) können zur Titration auch zwei Platindraht-Elektroden verwendet werden, von denen die eine in das Ablaufrohr der Bürette unterhalb des Hahnes eingeführt ist, sich also in Berührung mit der Natriumnitrit-Reagenslösung befindet. Die Bürettenspitze taucht in die zu titrierende Flüssigkeit ein.

Mehr der Vollständigkeit wegen sei noch kurz auf zwei Arbeiten hingewiesen, die den Aufschluß und die Analyse des Chromits behandeln, ohne grundsätzlich Neues zu bieten. In beiden Fällen findet als Aufschlußmittel Natriumsuperoxyd Verwendung. M. Berthet[5]) mischt eine Chromitprobe von 0,5 *g* in feinst gepulvertem Zustand mit 5–6 *g* Superoxyd und erhitzt im Nickeltiegel zunächst einmal diese Mischung allein auf Dunkelrotglut, dann ein zweites Mal unter Zusatz

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **40**, 480 (1901). [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 64 (1932); vergl. diese Ztschrft. **90**, 46 (1932). – [3]) Vergl. diese Ztschrft. **109**, 437 (1937). – [4]) Metal Clean. Finish **8**, 397, 473 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3154 (1936). – [5]) Monit. Produits chim. **18**, 3 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1032 (1936).

von etwas Soda. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung wird mit etwa 1 *g* Natriumsuperoxyd und mit etwas Ammoniumcarbonat versetzt, 20 min zum Sieden erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird nach Zugabe von 20 *g* Ammoniumnitrat fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und zur Abtrennung von Siliciumdioxyd und Aluminiumoxyd abermals filtriert. Chrom und Sulfat sind im Fitrat, Siliciumdioxyd, Eisen, Mangan, Aluminium, Nickel, Calcium und Magnesium in den vereinigten Niederschlägen auf übliche Weise zu bestimmen. — J. P. Mehlig[1]) wendet für 0,25 *g* des fein gepulverten Minerals 5 *g* „rein gelbes" Natriumsuperoxyd an und führt den Aufschluß vorsichtig in einem kleinen Porzellantiegel aus. Eine Bestimmung des Chrom-Gehalts kann ohne weitere Trennung in folgender Weise durchgeführt werden: Im wäßrigen Auszug der Schmelze wird zunächst durch Kochen das überschüssige Superoxyd zerstört. Man löst den gelbbraunen Niederschlag mit 25%iger Schwefelsäure, kocht abermals, um auch die letzten Reste Sauerstoff zu entfernen, versetzt mit genau bekannter Menge Mohrschen Salzes im Überschuß und mit 30 *ccm* einer Schwefelsäure-Phosphorsäuremischung [150 *ccm* konz. Schwefelsäure + 150 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7), mit Wasser zum Liter aufgefüllt]. Sofort anschließend wird mit Bichromat und unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator zurücktitriert. R. Klockmann.

Untersuchung technischer Metalle und Legierungen. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Chrom in Nickel-Chrom- und Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen bringen F. P. Peters und W. B. Driver[2]). Als schnellste Methode wird die einfache Oxydation mit Überchlorsäure empfohlen.

Die verschiedenen gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von Molybdän in Gußeisen, die in jüngerer Zeit von C. Thompson und J. Stott[3]) zusammengestellt worden sind, werden neuerdings in einer kritischen Arbeit von E. Taylor-Austin[4]) behandelt. Sie enthält das Bleimolybdatverfahren, die Sulfidmethode und die Fällung mit α-Benzoinmonoxim.

Zur Standardisierung des Bleimolybdatverfahrens, das nach den bis jetzt bekannten Ausführungen mit derselben Probe nicht immer genügend gute Übereinstimmung und auch gelegentlich zu niedrige Resultate gibt, wurden Versuche mit einer Molybdänlösung von bekanntem Gehalt unternommen. Denn es galt, die Frage zu klären, warum das Bleimolybdat teilweise grobkörnig, teilweise in so feinverteiltem Zustand erhalten wird, daß es über den Filterrand kriecht und hartnäckig an der Gefäßwand haften bleibt. In letzterem Fall erscheint die Fällung auch erst nach längerem Kochen.

Zu allen Versuchen wurden Teile einer Auflösung von Molybdänsäure in verdünnter Natronlauge (entspr. 6,8 *mg* Mo bezw. 26 *mg* $PbMoO_4$)

[1]) Journ. chem. Education **13**, 324 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2410 (1936). — [2]) Chemist-Analyst **25**, 52 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 137 (1937). — [3]) Foundry Trade Journ. 1934, S. 123. — [4]) Analyst **62**, 107 (1937).

mit 300 *ccm* Wasser verdünnt; die Lösung wurde mit konz. Salzsäure genau neutralisiert und zum Kochen erhitzt. Darauf wurden 20 *g* Ammonchlorid zugefügt und nach weiterem 5 min langen Kochen 10 *ccm* einer 4%igen Bleiacetatlösung zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde mit der gerade ausreichenden Menge Salzsäure wieder aufgelöst; 0,2 *ccm* davon (genau gemessen) wurden im Überschuß zugegeben. Um den Einfluß von Ammonacetat auf die Bleimolybdatfällung festzustellen, wurden jetzt 5 bis 80 *ccm* einer Ammonacetatlösung zugesetzt, die durch Neutralisation von 30%iger Essigsäure gegen Lackmus mit Ammoniak (D 0,88) hergestellt war. Die Ergebnisse sind in der Tabelle unter I ersichtlich. Es genügen also 5 *ccm* Ammonacetatlösung.

Eine zweite Versuchsreihe unter denselben Bedingungen wie vorher, aber unter Änderung des Salzsäurezusatzes zeitigte die in der Tabelle unter II mitgeteilten Ergebnisse. Bei einem Überschuß von mehr als 0,3 *ccm* Salzsäure zeigten die Niederschläge die Neigung, durchs Filter zu gehen. 0,2 *ccm* Salzsäure stellen den günstigsten Zusatz dar.

Eine dritte Versuchsreihe sollte den Einfluß der Fällung aus essigsaurer Lösung zeigen. Zu diesem Zweck wurde die obige Menge Molybdänsäurelösung mit 300 *ccm* Wasser verdünnt, die Lösung mit 30%iger Essigsäure gegen Lackmus eben angesäuert und mit wechselnden Mengen überschüssiger Essigsäure versetzt. Dann wurde zum Kochen erhitzt und nach Zugabe von 20 *ccm* Bleiacetatlösung erneut 1 min gekocht und filtriert. Die Niederschläge erschienen in allen Fällen sofort und ergaben nach dem Waschen mit heißem Wasser und Glühen die in der Tabelle unter III angegebenen Mengen. Bei Versuch 1 mit wenig oder keiner Essigsäure im Überschuß schien eine geringe Menge Bleihydroxyd mitgefallen zu sein. Wurden die vorigen Versuche bei Gegenwart von 20 *g* Ammonchlorid ausgeführt, so gingen die Niederschläge beim Filtrieren leicht durchs Filter. Zusatz von Filterfasern behob diese Schwierigkeit nicht ganz; erst beim Waschen der Niederschläge mit heißer 2%iger Essigsäure anstatt mit reinem Wasser ging die Filtration glatt und quantitativ vonstatten.

I	Ammonacetatlösung . *ccm*	5	10	20	30	40	50	60	70	80
	Auswage an $PbMoO_4$. *mg*	26,0	26,0	25,8	25,5	24,0	23,8	23,0	23,5	23,0
	Zeit bis zum Erscheinen des Niederschlags . Sek.	2	4	6	15	25	30	55	65	75
II	Salzsäure im Überschuß . . . . . *ccm*	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	—	—	—	—
	Ammonacetatlösung . *ccm*	5	15	25	40	70	—	—	—	—
	Fällung tritt ein nach Sek.	2	20	35	50	70	—	—	—	—
III	Überschuß an Essigsäure *ccm*	0	10	20	30	40	50	60	70	80
	Auswage an $PbMoO_4$. *mg*	27,2	26,4	26,0	26,2	25,8	26,2	26,2	26,2	26,0

Bei Gegenwart von Phosphorsäure, gleichbleibendem Molybdängehalt und Abwesenheit von Ammonchlorid fällt eine der Phosphor-

säure entsprechende Menge Blei anscheinend als Bleiphosphat aus stark essigsaurer Lösung mit aus. Bei gleichbleibendem Phosphorsäurezusatz und wechselndem Molybdängehalt entsteht bei den gleichen Fällungsbedingungen wie vorher ebenfalls eine Mehrauswage, die jeweils dem steigenden Molybdängehalt entspricht; sobald der Molybdängehalt eine gewisse Grenze überschreitet, wird die Mehrauswage prozentual noch größer. Wird die Fällung des Molybdäns bei Gegenwart von Phosphorsäure aber in Anwesenheit von Ammonchlorid ausgeführt, so verhindert dieses bei genügendem Zusatz ein Mitfallen von Beimengungen um so leichter, je weniger Phosphorsäure vorhanden ist. Tafel IV zeigt diese Ergebnisse.

	Ammonchlorid *g*	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
		Auswage in *g*									
IV	P zugefügt % 0,5	0,0804	0,0800	0,0644	0,0362	0,0259	0,0262	0,0260	0,0258	0,0264	0,0262
	P zugefügt % 1,0	0,1572	0,1588	0,1470	0,1170	0,0260	0,0262	0,0260	0,0262	0,0262	0,0258
	P zugefügt % 1,5	—	—	—	0,1583	0,1054	0,0447	0,0258	0,0260	0,0259	0,0262

Die Auswagen enthalten alle das vorhandene Molybdän, entsprechend 0,0260 *g* $PbMoO_4$. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse hat der Verfasser seine Methode zur Molybdänbestimmung in Gußeisen zusammengestellt. 2 *g* Bohrspäne werden mit 35 *ccm* konz. Salzsäure behandelt. Sobald die Reaktion aufhört, wird mit wenig konz. Salpetersäure oxydiert, das Königswasser durch Kochen zerstört, verdünnt und das Unlösliche (Graphit, Kieselsäure usw.) auf ein mit Filterfasern besetztes Filter abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das Filter mit dem Rückstand gibt man in einen 750 *ccm*-Erlenmeyerkolben, der 150 *ccm* 2 n-Natronlauge enthält, und erhitzt zum Sieden. Indessen stumpft man das saure Filtrat mit verdünnter Natronlauge ab, bis die Lösung tiefrotbraun wird, ohne einen Niederschlag zu enthalten. Diese Lösung wird auf 60° C erwärmt, und dann läßt man sie durch einen Scheidetrichter langsam zu der kochenden Natronlauge mit dem Unlöslichen hinzu laufen, wobei andauernd geschwenkt werden muß. Der Scheidetrichter wird nachgespült, die natronalkalische Mischung nochmals kräftig durchgeschüttelt und in einen 500 *ccm*-Meßkolben übergespült. Dort füllt man mit heißem Wasser zur Marke auf, gibt noch 2 *ccm* mehr als Ausgleich für den Niederschlag hinzu, mischt durch, gießt in den 750 *ccm*-Erlenmeyerkolben zurück und mißt die Temperatur. Nachdem sich der Niederschlag etwas abgesetzt hat, gießt man durch ein dichtes Doppelfilter ab und entnimmt 250 *ccm* Filtrat (= 1 *g* Einwage), die man wieder auf die vorher gemessene Temperatur gebracht hat. In einem 600 *ccm*-Becherglas säuert man diese Lösung mit 30%iger Essigsäure gegen Lackmus eben an, fügt 20 *ccm* Essigsäure mehr hinzu, dann entsprechend dem Phosphorgehalt der Probe 25—30 *g* Ammonchlorid, erhitzt zum Sieden, versetzt mit 20 *ccm* 4%iger Bleiacetatlösung und kocht 1 min lang. Der entstandene Niederschlag wird

mit zugesetzten Filterfasern auf ein dichtes Filter abfiltriert, etwa 10mal mit heißer 2%iger Essigsäure ausgewaschen, bei einer 600° C nicht übersteigenden Temperatur verglüht und als $PbMoO_4$ gewogen. Einige dieser von Gußeisenproben erhaltenen Auswagen wurden einem Reinigungsprozeß unterworfen und nochmals wie vorher gefällt; dabei wurde immer das Originalgewicht wiedergefunden. Eine Umfällung des gewogenen Bleimolybdats ist somit überflüssig.

Das nach der Sulfidmethode (bei der Phosphor nicht stört) erhaltene Molybdäntrioxyd ist in allen Fällen durch Eisenoxyd verunreinigt, das entweder durch Schmelzen mit Soda oder Behandlung mit alkalischen Medien abgetrennt und zurückgewogen werden muß. Das Molybdäntrioxyd nimmt man dann aus der Differenz, wodurch eine gewisse Ungenauigkeit aufkommt, die man wieder durch Vergrößerung der Einwage ausgleichen kann. Die allgemeine Annahme, daß die nach der Sulfidmethode erhaltenen Werte zu niedrig seien, konnte von dem Verfasser nicht bestätigt werden, denn bei etwa 15 Untersuchungen waren die Resultate ausnahmslos noch um ein geringes höher als bei der Bleimolybdat- bezw. Benzoinoximmethode. Wahrscheinlich wird hier Arsen mitgewogen, das allgemein übersehen bezw. nicht bewertet wird. (Es kann sich hier aber nur um Spuren handeln, denn beim Auflösen der Proben in Salzsäure geht das Arsen als Arsenwasserstoff weg. W. M. H.)

Die Fällung des Molybdäns mit α-Benzoinmonoxim (B). Aus mineralsaurer Lösung werden durch B nur Molybdän, Wolfram, ChromVI, VanadinV, sowie Tantal und Niob gefällt. Die Kieselsäure muß vor diesen Fällungen abgeschieden werden. Die B-Methode besitzt demnach große Vorzüge vor den beiden anderen Methoden, besonders weil das Molydän in einer einzigen Operation (nach Entfernung der Kieselsäure) von allen Metallen getrennt werden kann, die gewöhnlich im Gußeisen vorhanden sind. Zu einer genauen Trennung ist aber auf die Konzentration der Säuren Rücksicht zu nehmen. In dem von C. Thompson und J. Stott[1]) veröffentlichten Verfahren sind die Säureverhältnisse nicht genau zu ersehen. Bei einer Acidität von 5 Vol.-% Schwefelsäure oder etwas weniger werden gute Resultate mit Auswagen erhalten, denen nur eine minimale Menge Eisen anhaftet. Die Fällung mit B kann aber auch mit gutem Erfolg in salzsauren oder salpetersauren Lösungen ausgeführt werden und muß bei einer 10° C nicht übersteigenden Temperatur erfolgen. Zusatz von etwas Bromwasser verhindert eine Reduktion des sechswertigen Molybdäns. Die 3fache Menge des Reagenses $[C_6H_5, CH(OH), C:(NOH), C_6H_5]$ ist zur vollständigen Fällung erforderlich, die zwar sofort eintritt; besser läßt man aber 10 min bei gelegentlichem Umschwenken stehen. Etwas zu niedrige Resultate können erhalten werden, wenn der Niederschlag länger als 30 min in der Lösung belassen wird.

Es wird nun folgende Arbeitsweise vorgeschlagen. Von einem Gemisch von 250 *ccm* konz. Schwefelsäure, 300 *ccm* konz. Salpetersäure und 1500 *ccm* destilliertem Wasser nimmt man 35 *ccm* zur Auflösung von 3 *g*

[1]) Foundry Trade Journ. 1934, S. 123.

der Probe. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Eindampfrückstand 10 min auf 250—300° C erhitzt und nach etwas Abkühlung mit 100 *ccm* 5%iger Schwefelsäure aufgenommen und gekocht bis zur vollständigen Lösung von allem Lösbaren. Bei chromhaltigen Proben sind etwa 10 min erforderlich. Dann wird das Unlösliche (Graphit, Kieselsäure usw.) abfiltriert und zuerst 3mal mit je 15 *ccm* 5%iger Schwefelsäure und 6mal mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat versetzt man mit 10—15 *ccm* Schwefeldioxydlösung, kocht darauf 10 min, verdünnt auf 250 *ccm* und kühlt auf 5—10° C ab. Zu dieser Lösung setzt man unter beständigem Rühren 10 *ccm* einer 2%igen Lösung von B in Aceton, dann etwas Bromwasser bis zur schwach gelben Färbung und darauf noch 5 *ccm* des Reagenses. Bei gelegentlichem Umrühren setzt man nach 10—15 min etwas Filterfasern zu, filtriert auf ein dichtes Filter ab und wäscht den Niederschlag mit einer 5—10° C kalten Lösung vollständig aus, die 1% Schwefelsäure und 2,5% des Reagenses enthält. Der Niederschlag wird getrocknet, die organische Substanz bei möglichst niedriger Temperatur verbrannt und das Molybdäntrioxyd schließlich nicht über 500° C erhitzt.

Bei einer Einwage von 3 *g* und sorgfältiger Beachtung der Arbeitsvorschrift enthält die ausgewogene Molybdänsäure weniger als 1 *mg* Eisenoxyd als Verunreinigung, die man zur Erzielung größerer Genauigkeit zurückbestimmen kann, oder man fällt die alkalische Lösung nochmals mit Bleiacetat. Stellt man das Fällungsgefäß zur möglichst großen Abkühlung in Eiswasser, so fällt der Niederschlag praktisch eisenfrei aus.

Untersuchte Proben	Bleimolybdatmethode	Benzoin-monoxim-Methode		Sulfidmethode
		Direkte Wägung als MoO_3	Umfällung des MoO_3 zu $PbMoO_4$	
	% Mo	% Mo	% Mo	% Mo
B.C.S. Probe K Ni 1,73% Cr 0,41%	0,37	0,35	0,35	0,39
	0,38	0,36	0,34	0,39
	0,37	0,39	0,37	0,38
	0,34	0,36	0,36	—
U.S. Bureau of Standards Probe mit 0,687% Mo	0,70	0,70	0,70	—
	0,67	0,65	—	—
Crankshaft Cast iron Ni 0,16% Cr 0,53%	0,89	0,87	0,87	0,86
	0,89	0,87	0,86	0,86
	0,89	0,89	0,86	0,87
	0,89	0,88	0,87	0,86
	0,88	—	—	—
	0,88	—	—	—

Es ist empfehlenswert, bei Molybdängehalten unter 0,1% die

ausgewogene Molybdänsäure in Natronlauge aufzulösen und das Molybdän colorimetrisch nach der Stannochlorid-Rhodanidmethode zu bestimmen.

Bei genauer Ausführung ergaben, wie die Zahlenzusammenstellung S. 370 zeigt, alle drei Methoden gleich gute Ergebnisse.

W. M. Hartmann.

Zur Bestimmung von Oxyden, Gaseinschlüssen und Verunreinigungen im Stahl wird von E. W. Koenig[1]) ein neues, von der Rep. Steel Corporation ausgearbeitetes Heißextraktionsverfahren veröffentlicht.

Die Apparatur enthält ein genügend großes Quarzrohr, das einen 250 *g* Stahl fassenden Graphittiegel aufnehmen kann, einen Ajax-Hochfrequenzofen, ein Mc Leod-Manometer und zwei Quecksilber-Diffusionspumpen. Mittels einer Töplerpumpe wird das Gas unter Atmosphärendruck in einen geeichten Orsatapparat übergeführt und dort analysiert. Die Extraktion findet bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ *mm* Hg statt. Die angegebenen Reduktionstemperaturen betragen für FeO 1080°, für MnO 1170°, für SiO_2 1350° und für Al_2O_3 1600° C. Zur Schmelzpunktserniedrigung wird dem Stahl reines Zinn zugesetzt. Die Graphittiegel werden vor der Analyse bei 1880° C entgast.

Ein Vortrag von E. W. Colbeck, S. W. Craven und W. Murray[2]) mit anschließender Diskussion umfaßte die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse in Stahl und Eisen.

Bei dem Chlorverfahren wurde der Einfluß des Chlors auf SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 und Mn_3O_4 allein und in Gegenwart von Kohlenstoff besprochen, ferner wurden Röntgen-Untersuchungen der Rückstände nach dem Chlor- und Jodverfahren erörtert. Dabei zeigte sich, daß MnS in der Jodlösung nicht vollständig und Fe_3P gar nicht löslich ist. Bei der Analyse von Gußeisen, Cr-, CrMo- und einem V_2A-Stahl traten als Hauptschwierigkeiten bei der Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten der oxydischen Bestandteile und die Art der Einschlüsse in den verschiedenen Stahlsorten auf. Das Endergebnis war, daß die Aufgabe durch das Aufschlußverfahren allein nicht gelöst werden kann, vielmehr müssen noch chemisch-physikalische Verfahren und Röntgen-Untersuchungen ausgeführt werden. Zur Untersuchung von legierten Stählen dürfte das Chlorverfahren besonders geeignet sein.

In der anschließenden Aussprache erinnerte C. H. Desch daran, daß die Bestimmung von FeO und MnO im Stahl nach dem Chlorverfahren nicht möglich sei, während sich SiO_2 und Al_2O_3 auf elektrolytischem Weg leichter und viel bequemer ermitteln ließen; auch das Jodverfahren sei vorzuziehen. T. E. Rooney bemerkte, daß bei der Behandlung eines Ti- und Mo-haltigen Stahles ein Teil des Molybdäns beim Chlorverfahren im Rückstand bliebe; auch sei die Kieselsäure im Rückstand bei Gegenwart von Fe_2O_3 und MnO nicht genau bestimmbar. Das Differenzverfahren eigne sich zur Ermittlung des Al_2O_3-Gehaltes nur, wenn es durch das

[1]) Iron Age **138**, 42 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1203 (1937). — [2]) Chem. Fabrik **10**, 135 (1937).

colorimetrische Verfahren von L. H. Lampitt und N. D. Sylvester[1]) ergänzt würde. Die Reinigung des Stickstoffs erfolge am besten durch Überleiten über glühendes Kupfer. Durch eine größere Anzahl von SiO_2-Bestimmungen, deren Genauigkeit bei Kontrollversuchen zu wünschen übrig ließ, sei erwiesen, daß der SiO_2-Gehalt nicht von dem Si- und Mn-Gehalt des Stahles abhängig sei. Auch sei die Verwendung von feinem Pulver der von Drehspanproben vorzuziehen. Die Röntgen-Untersuchungen geben die Natur der Einschlüsse im Stahl in dem Chlorierungsrückstand nicht genau wieder, da dieser auf 300—500° C erhitzt würde. Darauf müßte auch bei dem Jodverfahren Rücksicht genommen werden. Das Röntgen-Verfahren sei auch nicht immer zuverlässig, denn in dem Rückstand eines Stahles, der bestimmt Wo- und Cr-Carbide enthielt, seien diese röntgenographisch nicht nachzuweisen gewesen. D. W. Stevenson, der auch das Vakuumschmelzverfahren als das schnellste bezeichnet, wies auf die neueste Entwicklung des Jodverfahrens hin, nachdem es jetzt möglich sei, den Gesamtgehalt und die Einzelgehalte der nichtmetallischen Einschlüsse im Stahl zu bestimmen. Der im übrigen interessante Vortrag brachte im wesentlichen nicht viel Neues und ist, wie Stevenson bemerkte, um einige Jahre zu spät gehalten worden.

Zur Untersuchung der auf Stahl und Eisengegenstände durch Parkerisieren und Brünieren aufgebrachten Schutzüberzüge taucht N. J. Chlopin[2]) die Proben in Gestalt von Platten in verschiedene Flüssigkeiten ein und beobachtet mit dem Mikroskop den Verlauf der Einwirkung. So wird z. B. eine 10%ige Cuprinitratlösung verwendet und die Zeit gemessen vom Eintauchen bis zum Beginn der Korrosion, d. h. bis zum Erscheinen der ersten Pünktchen von niedergeschlagenem Kupfer.

W. M. Hartmann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Getreide, Mehl und Backwaren. Einen Beitrag zur schnellen Wasserbestimmung in Cerealien bei höherer Temperatur im Trockenschrank nach K. Ulsch[3]) hat F. M. Wieninger[4]) geliefert. Bei 105° trocknete die Stärke nicht restlos aus, erst bei 110° im Ulsch und bei 120° in anderen Trockenschränken kann man Stärke restlos entwässern. Im angeheizten Ulsch-Trockenschrank genügen 35 min Erhitzungsdauer bei 110°.

Über den Indikatorfarbstoff der Kleie und sein Vorkommen im Getreide als Sorteneigenschaft berichtet A. Schulerud[5]). Es handelt sich hier um einen Farbstoff, der zwischen den p_H-Stufen 7 und 8

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 391 (1933). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 277 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3189 (1937). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **37**, 390 (1908). — [4]) Chem. Ztg. **60**, 966 (1936). — [5]) Mühlenlaboratorium **6**, 129 (1936).

von Farblos nach Gelb umschlägt. Auf Grund der Untersuchungen von reinen Weizensorten ist die Menge dieses Farbstoffs, die in der sogenannten „Indikatorzahl" Ausdruck findet, charakteristisch für jede Sorte, da sie nur geringen Schwankungen unterworfen ist. Die Schwankungen hängen nur vom Aschengehalt und der Korngröße ab. Erhöhter Aschengehalt und abnehmende Korngröße bedingen gewöhnlich eine Erhöhung der Indikatorzahl. Ein Einfluß des Bodens besteht nicht, dagegen begünstigen große Regenmengen und niedrige Temperatur während des Wachstums die Farbstoffbildung. Bei Getreide aus verschiedenen Weltteilen waren die Indikatorzahlen nur wenig verschieden. Der Einfluß der Korngröße machte sich jedoch bemerkbar. Die höchsten Indikatorzahlen hatten die argentinischen Roggen mit ihren kleinen und feinen Körnern. Die Indikatorzahl wird in folgender Weise bestimmt: 0,5—1,0 *g* feingeschrotetes Getreide erhitzt man in einem Reagensglas mit 10 *ccm* Salzsäure (11,24 *g*/*l*) $^3/_4$ Stdn. im siedenden Wasserbad, wobei ein paarmal umgerührt wird. Nach dem Abkühlen gießt man in einen 50 *ccm*-Meßcylinder, spült mit 3,4 *ccm* n-Natronlauge und dann mit etwas Wasser nach. Man neutralisiert jetzt mittels 0,1 n-Salzsäure gegen den vorhandenen Indikatorfarbstoff (Titration bis zum Verschwinden der Gelbfärbung): Man bringt dann mit Wasser auf 20 *ccm* und füllt mit Alkohol auf 50 *ccm* auf. Nach dem Mischen wird filtriert. Mit ein paar Tropfen starker Alkalilauge macht man jetzt alkalisch. Nach abermaliger Filtration mißt man in 1—2 *cm*-Küvetten im Photometer. Der Extinktionskoeffizient einer Lösung von 10 *g* in 100 *ccm* bei Filter S 43 in der 1 *cm*-Küvette ist die Indikatorzahl. Es wurden bei Weizen Indikatorzahlen von 2,2—4,3, bei Roggen solche von 3,65—4,75 festgestellt.

W. Z. Hassid[1]) hat die Stickstoffbestimmung in Weizen nach der modifizierten Kjeldahlmethode (Gunningmethode) und nach der Dumas-Verbrennungsmethode miteinander verglichen. Der Verfasser stellt dabei fest, daß beide Methoden dieselben Werte liefern.

Zur Volumbestimmung des Backversuches bemerkt Eckardt[2]), daß die nach der Neumannmethode erhaltenen Werte durchschnittlich 6,8% zu niedrig, die nach der Fornetmethode erhaltenen durchschnittlich 5,7% zu hoch liegen.

Zur Bestimmung der Nichtfettbestandteile der Milch im Brot verfahren D. A. Magraw und L. E. Copeland[3]) in folgender Weise: Brotkrume wird an der Luft vorgetrocknet. In einem Teil der vorgetrockneten Masse bestimmt man den Wassergehalt. 15 *g* der lufttrocknen Substanz werden in einem 300 *ccm*-Kolben mit 200 *ccm* Wasser 30 min im siedenden Wasserbad digeriert und nach dem Abkühlen auf 300 *ccm* aufgefüllt. Dann zentrifugiert man. 150 *ccm* der Lösung werden im 300 *ccm*-Kolben mit 150 *ccm* Alkohol (95%ig) vermischt, aufgefüllt

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 2075 (1936). — [2]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwesen **23**, 245 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1825 (1937). — [3]) Cereal Chemistry **13**, 541 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 224 (1937).

und nach 10—15 min abgeschleudert. 250 *ccm* des Zentrifugates werden durch Kochen vom Alkohol befreit und im 200 *ccm*-Kolben mit heißem Wasser auf unter 150 *ccm* verdünnt. Jetzt setzt man 0,25 tierische Diastase zu und läßt 25—30 min bei 53—55° im Wasserbad stehen. Nach dem Abkühlen wiederholt man den Diastasezusatz und das Erhitzen. Nunmehr gibt man zu der erkalteten Lösung 1,5—2 *g* Bäckereihefe, vergärt lose verschlossen 17—18 Stdn. bei 28°, füllt auf 200 *ccm* auf und zentrifugiert. 190 *ccm* Zentrifugat dampft man auf etwa 50 *ccm* ein und spült mit heißem Wasser in einen 100 *ccm*-Kolben. Nach Zusatz von 10 *ccm* gesättigter neutraler Bleiacetatlösung füllt man auf 100 *ccm* auf und zentrifugiert. 75 *ccm* Zentrifugat werden im 100 *ccm*-Meßkolben mit 2,5 *ccm* 5%iger Salzsäure versetzt; nach 30 min (wiederholt schütteln) werden 10 *ccm* 20%ige Phosphorwolframsäure zugegeben. Nach dem Auffüllen wird zentrifugiert und, wenn nötig, filtriert. Die klare Lösung sättigt man mit Schwefelwasserstoff und filtriert. 50 *ccm* des klaren Filtrats werden von Schwefelwasserstoff befreit und auf 50 *ccm* wieder ergänzt; darin wird die Lactose bestimmt. Der Gehalt an Nichtfettbestandteilen der Milch berechnet sich nach der Gleichung:

$$\% = \left| (g \text{ Lactose} - 0{,}006) / (0{,}48 \times 2{,}332)\ (100 - \% \text{ Wassergeh.}) \right| \times 100.$$

In der Gleichung kommen verschiedene Korrektionsfaktoren zum Ausdruck. R. Strohecker.

Untersuchung von Gemüse. Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Feuchtigkeit im getrockneten Gemüse beschreibt G. A. Maximow[1]). 25 *g* Substanz werden in ein Säckchen eingepackt, mit Maschinenöl (Siedepunkt 240—260°) versetzt und im Rundkolben destilliert. Bei 130° geht das Wasser in 5—8 min über. Man destilliert so lange, bis der erste Öltropfen übergeht.

Mit der Schnellbestimmung der Trockensubstanz in Gemüse und der Gesamtacidität in Tomaten hat sich D. P. Birjukow[2]) befaßt. Die Trockensubstanz in Tomaten, Zwiebeln, Pfeffer u. dergl. kann durch Trocknen im Ölbad erfolgen, und zwar bei Tomaten durch 45 min langes Erhitzen auf 145°; bei Pfeffer und Zwiebeln trocknet man 50 min bei 155°, bei Möhren 45 min bei 155°. Zur Bestimmung der Gesamtacidität zerteilt man die Tomaten zur Pülpe, von der man 25 *ccm* auf 250 *ccm* verdünnt und mit 0,1 n-Natronlauge titriert. Das Ergebnis wird auf Äpfelsäure umgerechnet.

Über die Erfassung der Qualität von Gemüsen mittels chemischer, physikalischer und biologischer Wertzahlen berichtet O. Flieg[3]). Um neben dem Nährwert pflanzlicher Nahrungsmittel auch den Geschmack, den Geruch, die Haltbarkeit und Bekömmlichkeit zu erfassen, schlägt der Verfasser folgende, teilweise indirekte

[1]) Konserven-Ind. (russ.) 1936, Nr. 8; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2491 (1937). — [2]) Konserven-Ind. (russ.) 1936, Nr. 8; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1315 (1937). — [3]) Forschungsdienst **2**, 268 (1916); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 460 (1937).

Bestimmungen vor: Säuregrad und Gesamtsäure im Preßsaft, Trockensubstanz; Asche, Alkalität der Asche und das Verhältnis von Kalk und Kali, Roh-, Rein- sowie verdauliches Protein; stickstoffreie Extraktstoffe; Stärke; Vitamine, Carotin, Chlorophyll; weiter empfiehlt der Verfasser die Bestimmung der Keimzahl, die Gär- und Indolprobe sowie die Bestimmung der Enzymaktivität. R. Strohecker.

Jodbestimmung in Lebensmitteln. Zur Jodbestimmung in der Lebensmittelchemie hat E. Thomae[1]) Stellung genommen. Mit den vom Verfasser nachgeprüften Methoden (nach v. Fellenberg, Jochmann, Schwaibold, Wilke-Dörfurt, Pfeiffer) lassen sich durchweg einwandfreie Ergebnisse erzielen, wenn die Konzentrations- und p_H-Bedingungen eingehalten und die durch Jodverlust bei der Veraschung und durch unvollständige Zerstörung der Oxydationsmittel bedingten Fehlerquellen vermieden werden. Bezüglich der Konzentrationsverhältnisse ist zu sagen, daß bei Kochsalzlösungen über 15% zu wenig Jod frei wird. Der optimale p_H-Wert für die Oxydation des Jods zu Jodat ist 4,0. Bei der Überführung des Jodats mit Hilfe des Jodids in Jod ist die Stufe 1,5 als optimaler p_H-Wert anzusehen. In einer weiteren Mitteilung beschreibt E. Thomae[2]) die von ihm empfohlene Methode zur Bestimmung von Jod in jodiertem Kochsalz: 25 *g* jodiertes Kochsalz werden in einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben in 150 *ccm* Wasser kalt gelöst. Die Lösung wird filtriert und das Filter ausgewaschen. Nach Zusatz von 2 Tropfen 0,01%iger alkoholischer Methylrotlösung und so viel n-Salzsäure, daß die Farbe deutlich rot ist (p_H =4,0), fügt man bis zur leichten Gelbfärbung Bromwasser hinzu und kocht auf dem Drahtnetz, bis Kochsalzkrystalle auskrystallisieren. Man ergänzt dann mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen, kühlt auf 10° ab, gibt zur Beseitigung von Manganspuren 0,5 *ccm* 1%ige Oxalsäurelösung und zur Bindung etwa noch vorhandener Bromspuren 0,2 *ccm* 5%ige Natriumsalicylatlösung zu. Danach wird das Jod durch Zusatz von 0,1 *g* Jodkalium und 25%iger Phosphorsäure (bis zur p_H-Stufe 1,5, Kongorotblau) in Freiheit gesetzt und nach Zusatz von 0,3 *ccm* 1%iger Stärkelösung nach 3 min mit 0,004 n-Thiosulfatlösung titriert. 1 *ccm* 0,004 n-Thiosulfat-Lösung = 0,508 *mg* Jod, entsprechend 0,6648 *mg* Kaliumjodid.

Jodzusätze in Nahrungsmitteln weist T. Gigli[3]) in folgender Weise nach: Die trockne, gepulverte Substanz wird mit Soda-Salpeter aufgeschlossen. Die Schmelze wird unter Zusatz von wenig Salzsäure oder Schwefelsäure in Wasser gelöst, das Jod mittels Natriumnitrits ausgeschieden und durch Chloroform ausgeschüttelt. Bei sehr kleinen Jodmengen dampft man die schwach angesäuerte Lösung ein, extrahiert den Salzrückstand mit Alkohol, verdampft den Alkohol, löst den Rückstand in wenig Wasser und behandelt dann mit Nitrit.

R. Strohecker.

---

[1]) Angew. Chem. **50**, 250 (1937). — [2]) Deutsche Lebensm.-Rundschau 1937, S. 39. — [3]) Boll. Chim. Farm. **75**, 468 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2046 (1937).

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Klockmann. K. Fresenius.

Nachweis und Bestimmung von Chrom in Chromleder. Ein Schnellverfahren hat D. Brard[1]) auf der Möglichkeit aufgebaut, eine Salpetersäure-Perchlorsäure-Mischung nach der Methode von E. Kahane[2]) als Aufschlußmittel für die Lederprobe und zugleich auch als Oxydationsmittel zur Überführung des Chroms in die 6wertige Stufe zu verwenden. Der qualitative Nachweis wird zweckmäßig mittels der empfindlichen Diphenylcarbazidreaktion von P. Cazeneuve[3]) geführt, bei der der Einfluß störender Fremdstoffe weitgehend ausgeschaltet ist (allenfalls könnte im vorliegenden Fall Eisen die Reaktionsfärbung beeinträchtigen, was jedoch durch Zugabe von Phosphorsäure vermieden werden kann). Die quantitative Bestimmung erfolgt in üblicher Weise durch Oxydation von Mohrschem Salz durch das bei der Salpetersäure-Perchlorsäure-Behandlung entstandene Bichromat mit anschließender Rücktitration des überschüssigen FeII-salzes mit Permanganat.

Arbeitsvorschriften. a) Qualitativer Nachweis: Ein Lederstückchen von einigen *mg* wird in einem Reagensglas (der Verfasser verwendet solche aus Pyrexglas) mit 2 *ccm* reiner Perchlorsäure (D 1,61) und 4—5 Tropfen Salpetersäure (D 1,39) versetzt und vorsichtig erhitzt. Der Aufschluß ist in wenigen Sekunden beendet. Wenn alles Wasser vertrieben ist und weiße Perchlorsäuredämpfe erscheinen, wird das Erhitzen noch etwa 1 min fortgesetzt. Die Reaktionsmasse färbt sich je nach dem Chromgehalt gelb bis orangerot. Das Reagensglas wird unter fließendem Wasser gekühlt, dann gibt man 5 *ccm* destilliertes Wasser zu und verjagt das bei der Operation entstandene Chlor durch kurzes Erhitzen. Die Flüssigkeit wird wieder abgekühlt und mit 2—3 Tropfen einer 2%igen Diphenylcarbazidlösung in 95%igem Alkohol versetzt. Bei Gegenwart von Chrom entsteht eine sehr kräftige rotviolette Färbung. Die Dauer der gesamten Operation beträgt etwa 2—3 min. (Der hier vorgeschriebene Zusatz von Wasser nach dem oxydativen Aufschluß ist erforderlich für den Fall, daß viel Chrom anwesend ist, da die entstehende Färbung in konz. Lösung weniger beständig ist.) — b) Quantitative Bestimmung: Vorausgeschickt sei, daß sich der Verfasser durch Versuche davon überzeugt hat, daß Chromverluste bei dem angewendeten Salpetersäure-Perchlorsäure-Aufschluß nicht zu befürchten sind oder sich doch in solchen Grenzen halten, daß die praktische Genauigkeit der Bestimmung nicht in Frage gestellt ist (z. B. 0,3 γ Verlust bei 35 *mg* = 0,001%). Eine Lederprobe von ungefähr 0,5 *g* wird in einem 100 *ccm*-Kolben aus Pyrexglas mit 15 *ccm* einer Salpetersäure-Perchlorsäure-Mischung übergossen, die aus 10 *ccm* Perchlorsäure (D 1,61) und 5 *ccm*

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **17**, 317 (1935). — [2]) Bull. de la soc. de chim. biol. **14**, 294 (1932); vergl. auch diese Ztschrft. **104**, 150 (1936). — [3]) Bull. soc. chim. de Paris [3] **23**, 701 (1900); vergl. diese Ztschrft. **41**, 568 (1902).

Salpetersäure (D 1,39) herzustellen ist. Das Kölbchen wird vorsichtig erhitzt, wobei das Leder schnell von der Salpetersäure angegriffen wird. Wenn alle Salpetersäure vertrieben ist, beginnt die Einwirkung der Perchlorsäure. Die Masse bräunt sich unter Entwicklung zahlreicher Gasblasen. In diesem Stadium wird das Erhitzen weiter vermindert. Die Zerstörung ist in wenigen Augenblicken beendet; die Gegenwart von Chrom verrät sich durch eine dem Gehalt entsprechende mehr oder weniger grüne Färbung. Das Erhitzen wird nun wieder etwas verstärkt. Es entwickeln sich weiße Perchlorsäuredämpfe und nach kurzer Zeit geht die Farbe der Lösung über Gelbgrün in Rot über. Man hält die Flüssigkeit noch etwa 1 min im gelinden Sieden, um sicher zu sein, daß alles Chrom oxydiert ist. Nach teilweisem Erkalten gibt man 40—50 *ccm* destilliertes Wasser in den Kolben und erhitzt abermals zur Entfernung des etwa entstandenen Chlors 5 min zum Sieden. Man kühlt wieder ab und versetzt die Flüssigkeit mit eingestellter (etwa 0,8%iger) Lösung von Mohrschem Salz im Überschuß, d. h. bis zur Entfärbung der Probe. Der Überschuß an EisenII-salz wird in üblicher Weise mit 0,02 n-Permanganatlösung zurücktitriert. Die Bestimmung läßt sich einschließlich des Aufschlusses in etwa 20 min durchführen. Bei Chromgehalten von etwa 1—2% (3,7; 4,8; 9,6 *mg* Cr je 0,5 *g* Leder-Einwage) zeigen die Belegzahlen untereinander Abweichungen von höchstens 2—3%. R. Klockmann.

Textilien. Über die Bewertung von Netzmitteln im Laboratorium berichtet Thomas Kennedy[1]): Zunächst beschreibt der Verfasser die von J. G. Evans[2]) erwähnte „Herbigzahl", die man ermittelt, indem man graues ägyptisches Baumwollegarn, appreturfrei, in Form kleiner Strähnen von je etwa 0,5 *g*, auf 12 *cm* Länge aufwickelt, sie wägt und an einem L-förmigen Arm aufhängt, welcher an einer Achse befestigt ist, die an einen kleinen Elektromotor angeschlossen ist. Unter dem Baumwollestrang befindet sich ein kleiner Glascylinder mit dem passend verdünnten Reagens. Der Cylinder ist so isoliert, daß man eine Reihe von Prüfungen nacheinander bei gleicher Temperatur ausführen kann. Man taucht dann den Strang 15 Sek. lang in die Lösung, indem man den Cylinder hebt und senkt. Am Strang befindet sich ein kleines Gewicht, um ihn während des Tauchens in seiner Lage zu halten. Nach dem Tauchen nimmt man das Gewicht ab und zentrifugiert nun den Strang bei 1000 Umdrehungen/min 6 Sek. lang, wobei man sich einer Stoppuhr bedient und für jede Prüfung die Temperatur vermerkt. Dann wird gewogen. Man führt mehrere Prüfungen aus und nimmt davon das Mittel. Dann ist: $\frac{\text{Gewicht des aufgenommenen Wassers}}{\text{Gewicht des Garns}} \times 100 = \%$-Herbigzahl, welche mit der Netzfähigkeit des Garns schwankt.

Abgeänderte Methode mit Hilfe eines Systems von Rollen: Bei dieser Abänderung wird gleichzeitig nur eine Strähne getaucht. Die Rollen sind so angeordnet, daß durch ein fallendes Gewicht Z eine Zwei-

[1]) Dyer, Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. **74**, 389 (1935). — [2]) Journ. Soc. of Dyers and Colourists **51**, 233 (1935).

hubbewegung ausgelöst wird, wobei der erste Hub abwärts in die Lösung, der zweite aufwärts aus der Lösung herausführt. Die Gewichtsfallzeit bleibt für dasselbe System, Rollen- und Strähnegewicht immer die gleiche, so daß die Tauchzeit konstant bleibt (siehe Abb. 43), das Gewicht Z hängt an einer Schnur, die über die Rolle A, zweimal um die Rolle B geschlungen und dann befestigt ist. Eine andere Schnur ist an Rolle C befestigt und darum geschlungen und dann aber über Rolle D geführt, woselbst unten dann das Muster an Haken E angehängt ist. Die Rollen B und C sitzen auf derselben Achse. Sinkt Z nieder, so wird die Schnur von B abgewickelt und bei der ersten Umdrehung auch von C, so daß E sinkt. Bei der zweiten Umdrehung dagegen fängt die Schnur an, sich auf Rolle C aufzuwickeln, wodurch E gehoben wird.

Die Einsinkzeit: Eine zweite Methode, die zwar viel roher, aber schneller auszuführen ist, besteht darin, daß man Zeugstückchen von 1 *qcm* Größe ausschneidet, sie nach der Reihe mit einer kleinen Zange faßt und auf die Oberfläche der Prüfflüssigkeit auffallen läßt. Die mit einer Stoppuhr gemessene Zeit, welche jedes Stück braucht, um unter die Oberfläche zu sinken, wird vermerkt. Man bestimmt diese Zeit für zwölf Stücke und nimmt das Mittel, indem man die allzu sehr ausfallenden Ergebnisse vernachlässigt. Das Tuch soll keinerlei Falten haben und man soll Prüfungen mit gebleichter Baumwolle und mit 100%igen Viscosestückchen machen; als weiteres Vergleichsobjekt können 100%ige Acetatseidestückchen benutzt werden (verschiedene absolute Zeiten werden in der Tat mit verschiedenem Tuchmaterial erhalten). Nach Benutzung der Prüflösung prüft man mit Wasser allein und drückt dann die Netzfähigkeit wie folgt aus: $W = \frac{TW - TA}{TW} \times 100$, wobei TW die Zeit, die für Wasser und TA die Zeit, die für die Prüflösung gefunden wurde, bedeutet. Diese zwar rohe Methode hat, wie sich zeigte, übereinstimmende Ergebnisse geliefert, wenn eine große Anzahl von Proben gemessen und das Mittel genommen wurde.

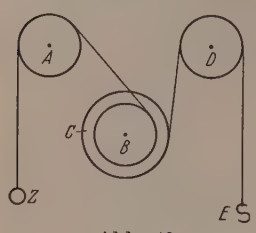


Abb. 43.

Capillarität: Eine dritte Methode hängt von der Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers ab, wenn man Seife oder andere Netzmittel zugibt. Man kann dabei die Messung der Steighöhe in einem Capillarrohr als Maß der Netzfähigkeit benutzen, indem man z. B. ein abgebrochenes Thermometerrohr so weit eintauchen läßt, daß die Oberfläche der Flüssigkeit im Beginn der Skala steht und dann die Thermometerskalenteile als Maß benutzt. Dasselbe geschieht dann mit Wasser und man drückt danach die Netzkraft N wie folgt aus: $N = \frac{HW - HA}{HW} \times 100$, wobei HW den Wasserhöhenstand, HA den Höhenstand des Prüfmittels bedeutet. Einwände gegen diese Methode sind a) die Wartezeit, bis die erreichte Höhe einen Gleichgewichtswert erreicht hat und b) die Schwierigkeit, die

Capillaroberfläche rein zu erhalten. Beständigkeit gegen hartes Wasser: Weiter ist untersucht worden, ob frischer Vorrat des Netzmittels alten Vorräten überlegen ist. Vor allem hat man sich zu versichern, ob Kalkseife durch das Netzmittel niedergeschlagen wird, da dies in vielen Fällen nachteilig für das Tuch ist. Mit einer Normalseifenlösung kann man einerseits den Kalkgehalt des Netzmittels ermitteln; andererseits kann man ein Kalkwasser von bekanntem Gehalt dem Netzmittel zusetzen und mit der Normalseifenlösung bestimmen, ob und wann Wolken oder Trübungen auftreten. — Fettsubstanzen oder ölige Verbindungen in Netzmitteln können sehr oft durch Hydrolyse mit einer konz. Mineralsäure bestimmt werden, nachdem man etwaige Lösungsmittel abdestilliert hat. Man kocht dann das von dem Lösungsmittel befreite Netzmittel mit 50%iger Salzsäure am Rückflußkühler so lange, bis man sieht, daß das Öl in Form einer Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit erscheint. Hat man das Kochen am Rückflußkühler zu weit getrieben, so entstehen bei manchen Agenzien andere Reaktionen. Hat man ein bestimmtes Gewicht des Netzmittels angewendet und ebenso eine bestimmte Säuremenge, so kann man die erhaltenen Ölmengen aus frischen und alten Vorräten, wie bei Seifen, miteinander vergleichen.

Die Prüfung von Textilhilfsmitteln auf Kalkseifendispergiervermögen bespricht H. Kuckertz[1]): Die Methode von K. Lindner[2]) wurde nachgeprüft; da nun bei Doppelbestimmungen Abweichungen auftraten, so wurde der Einfluß einiger Abänderungen in den Versuchsbedingungen geprüft und gefunden, daß in dem Gebiet zwischen 20 und 40° C eine Temperaturerniedrigung um 1° eine Erhöhung der Lichtabsorption um etwa 1% bringt. Auch die Art des Zusetzens des Härtemittels (Chlorcalciumlösung) bringt Unterschiede in der Lichtabsorption bis zu 10% hervor. Unter sonst gleichen Bedingungen betrugen die Unterschiede in einem Zeitraum von 6 Stdn., je nachdem, ob die Chlorcalciumlösung zu 40° C warmen Seife/Dispergiermittellösungen unmittelbar nach der Herstellung oder nach Verweilen im Thermostaten zugesetzt wurde, bis zu 26%. Bei der Wiederholung gut übereinstimmende Werte wurden nach folgendem Verfahren erhalten: Die Lösungen der Dispergiermittel in destilliertem Wasser blieben $^1/_2$ Stde. im Wasserbad bei 40° C; dann wurde Seifenlösung von 40° C zugesetzt und nach abermals genau $^1/_2$ Stde. Chlorcalciumwasser von 40° C aus der Pipette unter gleichzeitigem Umschütteln der Lösungen zugegeben. Nach genau einer weiteren $^1/_2$ Stde. wurde zum erstenmal und nach abermals $^1/_2$ Stde. zum zweitenmal die Lichtabsorption gemessen. Die bis dahin im Wasserbad bei 40° C belassenen Lösungen blieben über Nacht bei Raumtemperatur stehen und wurden am anderen Tage nochmals gemessen. Es wurden 1%ige Seifenlösung, 1%ige Dispergiermittellösung und Chlorcalciumlösung von 200° d. H. im Erlenmeyerkolben von 300 *ccm* mit 200 *ccm* Gesamtlösung verwendet. Die Seifenlösung

[1]) Angew. Chem. **49**, 273 (1936). — [2]) Monatsschrft. f. Textilind. **50**, 65, 94, 120, 145 (1935). Die Trübungsgrade von Lösungen der Seifen und wechselnde Mengen Dispergiermittel, in hartem Wasser enthalten, werden im lichtelektrischen Colorimeter bestimmt.

war durch Neutralisation von Olein mit Natronlauge hergestellt. (Reaktion ganz schwach phenolphthaleinalkalisch in alkoholischer Lösung.) Die Seifenzusätze beziehen sich auf Seife mit 70% Oleingehalt. Bei der Messung der Lichtabsorption wurde zum Vergleich stets destilliertes Wasser herangezogen. Das ermöglicht die Beobachtung größerer Serien in genau abgemessenen Zeitabschnitten. Als Lichtquelle wurde stets nur weißes Licht benutzt; von Lichtfiltern wurde abgesehen. Der Verfasser arbeitete mit vier chemisch verschiedenartigen Dispergiermitteln und zwar mit a) Gardinol K. D (Fettalkoholsulfonat). b) Igepon T Plv. (Fettsäurekondensationsprodukt). c) Lamepon A (Fettlysalbinsäurekondensationsprodukt). d) Peregal O (fetthaltiges Produkt, ohne salzbildende Gruppen) in Wasser von 20^0 d. H bei 40^0 C mit 1 *g*, 2 *g* und 0,5 *g* Seife im Liter. Das Einstellen auf eine bestimmte Lichtabsorption erfordert besondere und lange Übung. Man kommt daher rascher zum Ziel, wenn man zu konz. Seifenlösungen in destilliertem Wasser wechselnde Mengen Dispergiermittel zugibt und dann Anteile dieser Lösung in zwei Stufen mit Wasser von 40^0 d. H soweit verdünnt, daß die Endseifenkonzentration 0,5—1,0 *g* im Liter beträgt. Alle Lösungen werden gleichartig bewegt. Man wertet dann aus, indem man die Konzentration an Dispergiermittel vergleicht, die gerade ausreicht, um das Ausfallen der Kalkseife hintanzuhalten. Nach dieser Methode wurden mit den obengenannten Dispergiermitteln, auf Seife bezogen, folgende Werte erhalten: Gardinol K D = 40%, Igepon T. Plv = 16%, Lamepon A = 21%, Peregal O = 14% oder auf Gardinol K D = 100 berechnet: Igepon T Plv = 40, Lamepon A = 60, Peregal O = 35. Liegt dann die zugesetzte Menge Dispergiermittel unterhalb der Konzentration der geringsten Trübung, so ändern sich die Trübungsgrade der Lösungen beim Stehen bei gleicher Temperatur kaum merklich; bei höherer Konzentration tritt jedoch ein für jedes Dispergiermittel charakteristischer Rückgang der Trübung ein. Zu dieser Beobachtung sind der Arbeit Tabellen beigegeben, welche nebst den übrigen Tabellen und Schaubildern im Original einzusehen sind. Die Methode der Lichtabsorptionsmessung, wie sie oben abgeändert geschildert ist, hat sich als eine ausgezeichnete Stütze zur Auswertung von Textilhilfsmitteln auf Kalkseifen-Dispergierwirkung bewährt.

Über die Verhütung des Schäumens bei Rohfaserbestimmungen schreibt H. W. Gerritz[1]): Um das die Faserbestimmungen verzögernde Schäumen beim Kochen zu verhindern, leitet man durch eine mit Absperrhahn versehene Röhre, die an der Spitze zu einer Capillare von etwa 1 *mm* Weite ausgezogen ist, einen regulierbaren Strom komprimierter Luft durch den Rückflußkühler bis unter dessen unteres Ende, so daß der Strom gegen die Oberfläche der Flüssigkeit gerichtet ist. Der Verfasser will bei mehr als 100 Analysen diese Vorrichtung benutzt und dabei große Zeitersparnis bei guten Ergebnissen gehabt haben.

Die Ursachen der Allwördenschen Reaktion erörtern

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 75 (1936).

K. Stirm und H. Collé[1]): K. v. Allwörden[2]) hat unter dem Mikroskop beobachtet, daß gesunde Wolle bei der Behandlung mit Chlorwasser sich mit halbkugeligen Gebilden bedeckt, welche aus dem Inneren der Faser hervorquellen, und führte das Zustandekommen dieser Reaktion auf das Vorhandensein eines Körpers zwischen den Schuppen- und Faserzellen des Wollhaares zurück, der von grundlegender Bedeutung für das Wesen der Wolle sein soll. Er erklärt die Reaktion in der Weise, daß der Körper, den er „Elastikum" nennt, bei der Behandlung der Wolle mit Chlorwasser unter Volumvergrößerung zwischen den Schuppenzellen hervorbricht und so als halbkugeliges Gebilde sichtbar wird. Er gibt ferner an, das „Elastikum" sei ein Kohlenhydrat. Zu dessen Isolierung behandelte er fabrikgewaschene Wolle mit verdünnter Natronlauge in der Kälte und löste so das Kohlenhydrat oder den kohlenhydrathaltigen Anteil aus der Wolle heraus, trennte ihn durch Dialyse gegen destilliertes Wasser von den mitgelösten Eiweißstoffen und fällte das Kohlenhydrat mit Phenylhydrazin als wasserunlösliches Osazon. Er hielt den Niederschlag für Galactosazon, da er nach flüchtiger Feststellung einen Schmelzpunkt von 188° C fand. Die Arbeit blieb unvollendet, da v. Allwörden 1915 im Kriege fiel. Eine Reihe von Forschern hat sich mit dem Problem beschäftigt; W. Spöttel[3]) hat seiner Kritik eine vorzügliche Literaturzusammenstellung beigefügt. Die Allwördensche Reaktion diente auch vielfach zur Erkennung von Wolleschädigungen[4]), da eine zu stark alkalisch behandelte Wolle die Allwördensche Reaktion nicht mehr zeigt. Stirm und Collé haben, um vielfach abfälliger Kritik der Reaktion zu begegnen, das Verfahren nachgeprüft, haben sich ungewaschene Schweißwolle aus Australien beschafft, sie zur Entfernung der Kletten gekrempelt und gesponnen und dann nur mit Äther entfettet und mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen, bis sie unter dem Mikroskop völlig schmutzfrei erschien. Die Verfasser benutzten dann Bromwasser statt Chlorwasser, welches nach W. Herbig und P. Krais analoge Wirkung hat, etwas langsamer wirkt und durch die Gelbfärbung der Faser den Prozeß dem Auge besser hervorhebt. Die kugeligen Gebilde bleiben dabei farblos. Jedenfalls konnten die Allwördenschen Beobachtungen bestätigt werden. Der nächste Schritt galt der Analyse des kohlenhydratähnlichen Bestandteils, des „Elastikums". 500 *g* Wolle wurden mit 8 *l* 0,2%iger Natronlauge 24 Stdn. lang bei Zimmertemperatur behandelt; dann wurde die alkalische Lösung abgepreßt, auf mehrere Dialysatoren verteilt und gegen destilliertes Wasser dialysiert. Nach 24 Stdn. wurde die Außenflüssigkeit, die das Kohlenhydrat enthalten sollte, nach Ansäuern mit Essigsäure auf 200 *ccm* eingedampft, mit Natriumacetat und Phenylhydrazin versetzt und 1 Stde. im Wasserbad erhitzt. Es schieden sich nach 1 Stde. reichlich gelbe nadelförmige Krystalle ab, welche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Elementaranalyse ergab:

[1]) Melliands Textilber. **16**, 585, 667, 795 (1935). — [2]) Angew. Chem. **29**, 77 (1916); vergl. diese Ztschrft. **56**, 261 (1917). — [3]) Textilber. über Wissensch. Ind. u. Handel, **6**, 359, 439, 605 (1925). — [4]) P. Krais und O. Viertel, vergl. diese Ztschrft. **100**, 378 (1935).

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
Gefunden	59,98	6,76	15,57
Berechnet	60,30	6,13	15,67

Danach handelt es sich um das Osazon einer Hexose. Der Niederschlag belief sich auf 2,6 *g* aus 500 *g* Wolle, so daß der Wolle bei der Alkalihydrolyse etwa 0,25% ihres Gewichtes an Kohlenhydrat entzogen wurden. Der Schmelzpunkt von Galactosazon ist nach Emil Fischer[1]) 188—191° C. Die Verfasser fanden 190,5° C, v. Allwörden 188° C. Trotzdem halten die Verfasser die Schmelzpunktbestimmung für fraglich und sehen das Kohlenhydrat für ein Glucosamin und das Osazon für Glucosazon an. Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens, welches für reines Glucosazon nach der Vorschrift von Emil Fischer[2]) hergestellt in einer Pyridin-Alkohollösung im Laurentschen Halbschattenapparat gemessen 1,13° ist, betrug für das aus Wolle hergestellte Produkt 1,15°; die spezifische Drehung war also — 56,5° bezw. — 57,5°. Hierdurch, so wie auch durch die bis auf 2° C beieinanderliegenden Schmelzpunkte wird die Identität beider Körper bestätigt. Sodann werden weitere Behauptungen v. Allwördens geprüft. Verneint mußte werden, daß unsachgemäße Behandlung bei der Wollwäscherei den ganzen Kohlenhydratgehalt vernichten könnte; solche Wollen enthielten bei der Nachprüfung das Kohlenhydrat in kaum verminderter Menge. Vollkommen durch Auswaschen von letzten Alkalispuren befreite Wolle, welche man zuletzt noch mit verdünnter Säure behandelte, um letztes gebundenes Alkali herauszunehmen, gab keine Allwördensche Reaktion mehr. Die Verfasser gehen noch genauer auf den Mechanismus der Quellungserscheinung der Wollrindenschicht ein und erklären den Quellkörper als ein Einwirkungsprodukt von Chlor- oder Bromwasser auf das, das Innere der Faser bildende Keratin; wie das mikroskopische Bild zeigt, lösen sich bei der Allwördenschen Reaktion die aus dem Quellungskörper bestehenden Ausstülpungen zum Schluß in dem sie umgebenden Chlor- oder Bromwasser auf. Diese Lösung muß also die Aminosäuren enthalten, die an der Reaktion beteiligt sind; sie sind die Bausteine des Keratins, die einer Halogeneinwirkung zugänglich sind, nämlich Cystin und Tyrosin; alle anderen Aminosäuren verhalten sich nach E. Friedmann[3]) und nach M. Siegfried und H. Reppin[4]) indifferent. Der Cystingehalt der Wolle wurde aus ihrem Schwefelgehalt ermittelt und zu 13,35% Cystin befunden. Das Tyrosin wurde nach O. Gerngroß, K. Voß und H. Herfeld[5]) bestimmt, indem die neutrale Lösung der zu untersuchenden Substanz mit α-Nitroso-β-naphthol und Salpetersäure erhitzt wurde, wobei das Auftreten einer tiefdunklen purpurroten Färbung das Tyrosin anzeigt. Man colorimetriert mit einer Vergleichslösung von reinem Tyrosin. So wurde in der Wolle ein Tyrosingehalt

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 826 (1887); vergl. diese Ztschrft. **33**, 225 (1894). E. Fischer und J. Tafel, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 3390 (1887). — [2]) Ber. Deutsch. Ges. **41**, 74 (1908). — [3]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 25 (1903). — [4]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **95**, 18 (1915). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 435 (1933); vergl. diese Ztschrft. **94**, 7, 10 (1933).

von 3,08% festgestellt. Die Verfasser untersuchen in zahlreichen Versuchsreihen den Unterschied zwischen der Chlor- und der Bromwasserbehandlung bei der Reaktion, die Einwirkung dieser Agenzien auf Cystin und Tyrosin und leiten daraus den Satz ab, daß es sich nicht nur, wie v. Allwörden annahm, um eine Sichtbarmachung dieses kohlenhydratähnlichen Körpers handelt, sondern um eine Abspaltung, Aufquellung und Auflösung der Aminosäuren Cystin und Tyrosin. Auf die Mikrophotographien und analytischen Einzelheiten des Originals sei hingewiesen.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Reifegrades der Baumwollfaser teilt A. P. Sakostschikoff[1]) mit. Der Reifegrad der Baumwolle wird an der Stärke der Zellwand erkannt, da der Entwicklungsprozeß der Faser in der Aufspeicherung der Cellulose besteht. Je reifer die Faser ist, desto mehr Cellulose hat sich abgelagert. Im lebenden Zustand haben alle Baumwollefasern, reife wie unreife, Cylinderform. Öffnet sich nun eine Baumwollekapsel und werden die Fasern der Luft ausgesetzt, so verschwindet die ursprüngliche Cylinderform besonders stark bei den unreifen Fasern, deren Hohlraum nicht wie bei den reifen mit Cellulose angefüllt und mit dicken Zellwänden versehen ist. Die Fasern mit dünnen Zellwänden fallen zu flachen Bändern zusammen; infolge ungleichen Austrocknens entstehen Spannungen, welche zu Drehungen des Bandes Veranlassung geben. Je nach der fortschreitenden Reife sind die so entstehenden Bänder ganz durchsichtig, flach und dünn, dann am Rand verdickt, dann weniger zusammenfallend und bei völliger Reife fast oder ganz cylindrisch. Umgekehrt quillt die eingetrocknete Faser mit konz. Natronlauge mehr oder weniger auf; nur ganz unreife und tote Fasern haben keine Quellfähigkeit mehr und verändern dementsprechend auch ihre Form nicht mehr. Der Unterschied, der in der chemischen Zusammensetzung reifer und unreifer Fasern besteht, wird durch eine Tabelle nach W. T. Ivanova und A. M. Kurennova gegeben:

	Cellulose %	Pentosane %	Methylpentosane %	Eiweißstoffe %	Fette und Wachse %	Wasserlösliche Substanzen %	Asche %
In unreifen Fasern	46,2	2,94	1,87	5,87	4,47	4,08	4,30
In reifen Fasern .	93,8	1,02	0,50	0,87	0,63	3,.0	1,12

Der Verfasser teilt nun die Fasern nach ihrem Reifegrad in vier Gruppen ein, die sich sowohl durch die Form beim Aufquellen mit Natronlauge als auch durch das Anfärben mit 1%iger wäßriger Kongorotlösung voneinander unterscheiden:

Gruppe I reife: intensiv rote Färbung, cylindrische Form.
„ II nicht ausgereifte: intensiv rote Färbung; haben Drehungen.
„ III unreife: hellrosa gefärbt, haben Drehungen.
„ IV tote: farblos, sind bandförmig.

[1]) Faserforschung **12**, 22 (1935).

In der Originalarbeit sind mikroskopische Bilder der vier Gruppen einzusehen. Nach solchen charakteristischen Unterschieden lassen sich leicht größere Muster in bezug auf die Gruppenzugehörigkeit der einzelnen Fasern durchzählen. Auch läßt sich so von einem Fasergemisch rasch die Celluloseausbeute bestimmen unter Zugrundelegung eines Cellulosegehaltskoeffizienten, der für Gruppe I zu 0,97, für Gruppe II zu 0,65. für Gruppe III zu 0,53 und für Gruppe IV zu 0,2 bestimmt wurde.

Das Verfahren: Aus dem zu prüfenden Fasermaterial nimmt man eine gute mittlere Probe, benetzt eine Einwage von 1 *g* mit Alkohol und preßt den Überschuß ab, bringt das Fasermaterial in 50 *ccm* einer 18%igen wäßrigen Natronlauge ein und läßt 5 min bei Zimmertemperatur stehen, bringt dann die Fasern auf ein kleines Sieb und wäscht mit Leitungswasser gründlich bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus, entfernt das überschüssige Wasser und bringt die Fasern in 100 *ccm* einer siedenden 1%igen wäßrigen Lösung von Kongorot, woselbst sie bei 10 min langem Sieden angefärbt werden, wäscht dann wieder mit Wasser auf demselben Sieb aus und bewahrt die Fasern feucht auf. Zur Herstellung der Zählpräparate preßt man zunächst das Material mit der Hand ab, bringt auf einen Objektträger eine dünne Schicht Glycerin, nimmt das Fasermaterial in die linke Hand, faßt mit den Fingern der Rechten einen kleinen Teil der Fasern, reißt ihn ab und legt ihn beiseite. An der Trennungsstelle legen sich die zurückgebliebenen Fasern parallel zueinander. Man faßt diese Fasern zwischen Daumen und Zeigefinger, zieht sie heraus und legt sie so auf den Objektträger, daß sie die parallele Richtung behalten. Dies wiederholt man mehreremal und bedeckt schließlich das ganze Objektglas mit parallel liegenden Fasern, welche man mit einer Präpariernadel ausbreitet, bringt 3 Tropfen Glycerin auf den Objektträger und bedeckt das Präparat mit 3 Deckgläschen. So befinden sich auf jedem solchen Präparat 150—170 Fasern, welche man nun bei 100—150facher Vergrößerung betrachtet und nach den vier Gruppen auszählt. Man berechnet dann die Celluloseausbeute aus den Prozentgehalten an Fasern der einzelnen Gruppen, multipliziert mit dem oben genannten zugehörigen Koeffizienten unter schließlichem Abzug des Verunreinigungsgrades (7%) des betreffenden Fasermusters. Dieser wird entweder nach einer vom Verfasser[1]) ausgearbeiteten Methode mit Schweizers Reagens oder nach einer anderen Methode bestimmt.

Es erwies sich, daß das Verfahren leicht auch von einem etwas geschulten Laboranten nach 2—3tägiger Übung erlernbar ist, daß 200—300 Fasern zur Durchsicht völlig genügen und daß die Genauigkeit der Methode 0,5—1,1% der Celluloseausbeute, wie sie beim Kochprozeß gefunden wird, beträgt, wobei zu bemerken ist, daß bei der Kochmethode trotz sorgfältiger Arbeit die Resultate leicht um 2—4% schwanken können. Der Verfasser bringt eine Tabelle von 30 Proben, bei denen die Differenz zwischen den Bestimmungen nach seiner Methode und nach der Kochmethode im Durchschnitt zwischen +1,04 und — 1,46% schwanken.

K. Fresenius.

[1]) Faserforschung **11**, 177 (1935).

Über einen neuen Nachweis sulfonierter Öle mit Hilfe des Pyridins.

Von

Hans Freytag.

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.

[Eingegangen am 3. Januar 1938.]

I.

Wie schon die klassischen Untersuchungen von E. Vongerichten[1]), L. Spiegel[2]), Th. Zincke[3]) und insbesondere von W. König[4]) bewiesen haben, gelingt es leicht, das Pyridin aufzuspalten. Die dazu befähigten Verbindungen lagern sich zunächst an das Pyridin an. Diese Anlagerungsprodukte gehen dann in Gegenwart primärer oder sekundärer aromatischer Amine oder starker Laugen in die Pyridinfarbstoffe bezw. in das Natrium- oder Kaliumsalz des Enol-Glutaconaldehyds über, der durch Säuren freigemacht werden muß, um sich mit Aminen zu den betreffenden Farbstoffen kondensieren zu können. Im Schrifttum findet sich häufig die Angabe, daß mit den Aminen aus diesem oder jenem Anlagerungsprodukt kein Pyridinfarbstoff, damit also auch keine Pyridinaufspaltung erzielt werden konnte. In solchen Fällen dürfte stets die Anwendung starker Basen zum Erfolge führen, wenn dies auch für die Farbstoffdarstellung einen Umweg bedeutet. Dies gilt für die Pyridinaufspaltung z. B. mittels Benzoylchlorids[5]), Chloroforms, Tetrachlorkohlenstoffs u. a.[6]). Neue Beispiele hierfür werden weiter unten beschrieben werden.

Die zur Bildung von Pyridinanlagerungsprodukten befähigten Verbindungen enthalten immer Halogen. Doch hat bereits R. Bayer[7]) auf Grund nicht weiter verfolgter Beobachtungen von F. Ullmann und Mitarbeitern[8]) über das dem Dinitro-phenyl-pyridinium ähnliche Verhalten des toluolsulfonsauren Dinitro-phenyl-pyridiniums bezw. des

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 2571 (1899). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 2834 (1899); **34**, 3021 (1901). — [3]) Ann. der Chem. **330**, 361 (1904); **333**, 296 (1904); vergl. hierzu diese Ztschrft. **79**, 454 (1930). — [4]) Journ. f. prakt. Chem. **83**, 406 (1911). W. König und G. A. Becker, Journ. f. prakt. Chem. **85**, 353 (1912). — [5]) Hans Freytag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1995 (1934). — [6]) A. Treibs, Ann. der Chem. **497**, 297 (1932). — [7]) Dissertation, Dresden 1912, S. 39. — [8]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 1874, 3934 (1908).

p-Toluolsulfonesters des 2,4-Dinitro-1-naphthols vermutet, daß das Halogen auch durch andere Säureester ersetzbar sein dürfte. Dies trifft, wie meine Versuche zeigen, wohl tatsächlich zu.

II.

Der typische Vertreter sulfonierter Öle, das Türkischrotöl, enthält bekanntlich nach neuesten Anschauungen Ricinschwefelsäureester [$C_{17}H_{32}(O \cdot SO_3H) \cdot COOH$], Dioxy-stearinmono- und -dischwefelsäureester [$C_{17}H_{33}(OH)(O \cdot SO_3H)COOH$ und $C_{17}H_{33}(O \cdot SO_3H)_2COOH$] sowie Di- und Polyricinschwefelsäureester.

Die Feststellung der Sulfonierung nach der Wizöffmethode[1]) beruht — dies sei zum bequemeren Vergleich in die Erinnerung zurückgerufen — darauf, daß etwa 2 *g* des zu untersuchenden Öles in 20 *ccm* Alkohol-Äthergemisch gelöst werden. Die Lösung wird von ausgeschiedenen Salzen abfiltriert, das Filtrat zur Trockene verdampft und der Rückstand mit der doppelten Menge konz. Salzsäure (D 1,19) so lange gekocht, bis sich das Fett klar abgeschieden hat. Man filtriert durch ein feuchtes Filter und prüft das Filtrat in üblicher Weise mit Bariumchlorid auf Sulfat.

Dieses Verfahren hat eingestandenermaßen den Nachteil, daß unter Umständen auch organische Sulfate Sulfonierung vortäuschen können. Der nun zu schildernde neue Nachweis, der auf der Aufspaltung des Pyridins und deren Feststellung durch Pyridinfarbstoffbildung beruht, besitzt unter den gewählten Ausführungsbedingungen natürliche Eindeutigkeit, abgesehen von der raschen Ausführung und dem verhältnismäßig geringen Verbrauch der zu untersuchenden Substanz. Die allgemeine Anwendbarkeit dieses Nachweises kann sich selbstverständlich erst aus weiteren Versuchen der Praxis ergeben; diese anzuregen ist der Zweck dieser Mitteilung.

III.

a) Ausführung des Nachweises.

Etwa 0,1—0,5 *g* der zu prüfenden Substanz versetzt man in einem kleinen Kölbchen mit ungefähr 5 *ccm* einer 15%igen Natron- oder Kalilauge. Nach gründlichem Vermischen fügt man 5 *ccm* reines Pyridin (von E. Merck oder von der Schering A. G.) hinzu, schüttelt gut durch und erhitzt die Mischung über kleiner Flamme zum Sieden. Nach 3—4 min verteilt man die heiße Lösung auf zwei Reagensgläser. Zu der einen Hälfte gibt man eine kleine Menge (Messerspitze) reines β-Napthylaminhydrochlorid und säuert langsam mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure an. Rotfärbung, die ständig zunimmt, zeigt Sulfonierung, d. h. das Vorhandensein eines Schwefelsäureesters, z. B. nach Art des Ricinschwefelsäureesters, an. Der entstehende Pyridinfarbstoff wird schließlich in der

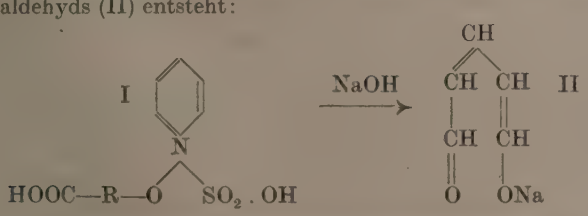
[1]) Vergl. P. Heermann, Färberei- und textilchemische Untersuchung, 6. Aufl. (1935).

Mehrzahl der Fälle von den sich abscheidenden freien Fettsäuren mitgerissen; durch diese rotfarbene Ringbildung an der Flüssigkeitsoberfläche gewinnt die Reaktion noch an Deutlichkeit. Manchmal läßt diese jedoch zu wünschen übrig; dann erweist es sich als vorteilhaft, wenn der anderen Hälfte der heißen Lösung etwas p-Nitranilin zugesetzt wird, das in solchen Fällen mit besonderer Leichtigkeit den entsprechenden Pyridinfarbstoff liefert, der durch eine leichte grünliche Fluorescenz (die am besten im Strahlenkegel des Sonnenlichtes zu sehen ist) ausgezeichnet erscheint.

Daß die gebildeten Farbstoffe tatsächlich Pyridinfarbstoffe sind, geht nicht nur aus der an sich eindeutigen Art ihrer Bildung hervor, sondern auch aus ihrem Verhalten gegen Laugen und Säuren, das dem der auf anderem Wege gewonnenen Pyridinfarbstoffe völlig entspricht. Äthert man die Farbstoffe aus und färbt man mit diesen Auszügen Filtrierpapier an (vorteilhaft durch Auftropfen; die im Äther gelöste Fettsäure bleibt an der Auftropfstelle zurück, während sich der Farbstoff über die übrige Fläche ausbreitet), so zeigt diese Färbung mit verdünnter Lauge einen Umschlag nach Goldgelb, das durch Antüpfeln mit verdünnter Säure die ursprüngliche Farbe wiedergibt.

Türkischrotöl (bezw. jedes andere die gleiche Reaktion gebende sulfonierte Produkt) reagiert natürlich weder vor noch nach dem Kochen mit oder ohne Lauge mit den Aminen; auch nicht beim Kochen mit Pyridin allein. Das verwendete (reine und farblose) Pyridin gab die Aminreaktion weder allein noch beim Erhitzen mit Lauge. Nur wenn das sulfonierte Produkt mit Pyridin in Gegenwart von Lauge gekocht wird, ist die Reaktion möglich.

Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte der Schwefelsäureester mit Pyridin zunächst ein (wahrscheinlich an sich sehr unbeständiges) Anlagerungsprodukt (I) bilden. Durch Übergang der Drei- in die Fünfwertigkeit des Pyridinstickstoffs und die damit verbundene „einseitige Beschwerung" des Pyridinkerns erfolgt dessen Sprengung in Gegenwart von Lauge, wobei das beständige Natrium- oder Kaliumsalz des Enol-Glutaconaldehyds (II) entsteht:



b) Besprechung der Versuchsergebnisse.

Außer zwei Türkischrotölen verschiedener Herkunft wurden noch folgende in der Textilindustrie verwendete Produkte auf Sulfonierung geprüft:

Von der Firma Stockhausen & Cie., Krefeld: Monopolseife (I), Monopolbrillantöl S O 100% (II), Monopolavivageöl (III), Prästabitöl V (IV), NRT (V), ZN (VI), G (VII), KG (VIII), Tallosan K (IX), S (X), ST (XI), Tetrapol (XII), Monopolspinnöl (XIII); von der I. G. Farbenindustrie: Igepon AP extra (XIV), Ti. P. (XV), TSi. P. (XVI), AP (XVII), A (XVIII), KT (XIX); von Zschimmer & Schwarz, Greiz-Dölau: Triumphavivageöl SW (XX); von H. Th. Böhme-Fettchemie A. G.: Brillantavirol L 142 konz. P. (XXI), Brillantavirol L 144 (XXII), Avirol AH extra (XXIII), Avirol AH (XXIV), Appret-Avirol E (XXV), Gardinol WA dopp. konz. (XXVI), GA (XXVII), R (XXVIII), Oleocarnit (XXIX), Lanaclarin LM (XXX), Homogenit B konz. (XXXI) und das Präparat Fewa (XXXII).

Das ungleiche Verhalten einiger Produkte bei Ausführung der Pyridinreaktion muß hervorgehoben werden, da es in manchen Fällen zur Charakterisierung der Prüflinge dienen kann.

Die Produkte I und II geben sehr leicht eine besonders starke Farbstoffbildung; offenbar wird ein großer Teil des Pyridins aufgespalten, was auch die tief gelbbraune Färbung des gekochten Reaktionsgemisches, die vom Natriumsalz des Enol-Glutaconaldehyds herrührt, zu beweisen scheint. III ist ein Beispiel dafür, daß die Reaktionsdeutlichkeit von dem zur Ausführung gewählten Amin abhängen kann: β-Naphthylamin läßt die Farbstoffbildung lange nicht so klar erkennen wie p-Nitranilin. Die Prästabitöle IV bis VIII geben hingegen mit beiden Aminen ausgezeichnete Reaktionen; eine Ausnahme bildet VII. Bei diesem kommt es bloß zu einer Rotbraunfärbung, die nicht als eindeutige Reaktion betrachtet werden darf, obzwar die Wizöff-Probe stets positiv ausfällt. Unterschiedlich verhalten sich gleichfalls die Tallosane: IX gibt die Pyridinreaktion sehr gut, nur muß dabei folgendes beachtet werden: Versetzt man die gekochte Lösung mit p-Nitranilin, so färbt sie sich natürlich gelb. Bei langsamem Säurezusatz erfolgt Farbstoffbildung, erkenntlich an der Rotgelb- bis Rotfärbung. Weiterer Säurezusatz läßt sie jedoch wieder verschwinden. Der mit β-Naphthylamin entstehende Farbstoff ist deutlicher erkennbar und unter diesen Umständen säurebeständiger. Bei X färbt sich nach Amin-Säurezugabe die ganze Lösung rosa; an der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich eine rot gefärbte Fettsäureschicht. Klar und deutlich gibt XI die Reaktionen. XII ist bekanntlich eine Monopolseife, die als Fettlöser Tetrachlorkohlenstoff enthält. Sie wirkt daher bereits in der Kälte pyridinspaltend [Treibssche Reaktion[1])]. Es dürfte sich demnach empfehlen, in solchen Fällen den halogenhaltigen Fettlöser, der in Gegenwart von Lauge allein schon zur Pyridinaufspaltung führt, abzudestillieren und die Pyridinreaktion mit dem Rückstand vorzunehmen. Mittels der Treibsschen Reaktion kann das Destillat als halogenhaltiger Fettlöser (Tetrachlorkohlenstoff usw.) erkannt werden. XIII gibt überhaupt keine Reaktion. Von den Igeponen

[1]) a. a. O.

gibt nur XIX eine deutliche Reaktion, die sogar noch 0,01 *g* in 1 *ccm* Lösung an der geringen Rotfärbung feststellen läßt. Aus Gründen der Vollständigkeit aber sei erwähnt, daß XIV gleichfalls eine ganz schwache, rasch vorübergehende Rosafärbung zeigt, die allerdings nicht als Nachweisreaktion zu werten ist. XX weist vornehmlich mit β-Naphthylamin eine geeignete Reaktion auf, während p-Nitranilin sie weniger schön gibt. XXI und XXII geben ganz besonders deutlich die Pyridinreaktion. Die heiße Lösung von XXI ist fast nicht gelb gefärbt; die von XXII dagegen ist dunkelrotbraun. Versetzt man beide mit den Aminen und säuert an, so tritt bei jener Rosafärbung, bei dieser — insbesondere mit p-Nitranilin — sogar Farbstoffausfällung auf. Daraus kann geschlossen werden, daß beide Präparate unter gleichen Bedingungen das Pyridin verschieden stark aufzuspalten vermögen, und zwar XXII um vieles mehr als XXI. In der Mitte befinden sich anscheinend XXIII, XXIV und XXV, die alle die Reaktionen ausgezeichnet geben. Von den untersuchten Gardinolen gibt nur XXVII die Pyridinreaktion. Da Produkt XXIX Pyridinbasen bereits enthielt, wurde erwartet, daß das Kochen mit Lauge allein zur Herbeiführung der Reaktion genügen würde. Dies war aber nicht der Fall. Die Reaktion wurde auch dann nicht beobachtet, als die Versuche nach Zugabe von reinem Pyridin wiederholt wurden. Entweder verdeckt die schwarzbraune Eigenfarbe des Präparates die vielleicht auftretende Rotfärbung, oder aber die vorhandenen Verunreinigungen und möglicherweise auch der Gehalt an verschiedenen Pyridinhomologen wirken der Aufspaltung entgegen[1]). XXX gab ebenfalls keine Reaktion. XXXI zeigt positive Pyridinreaktion, doch gilt für sie in noch höherem Maße das für IX geschilderte Verhalten des entstandenen Pyridinfarbstoffs gegen Säure. Es ist vorteilhaft, β-Naphthylaminhydrochlorid zu verwenden und die Salzsäure langsam tropfenweise zuzusetzen, denn schon ein geringer Überschuß zerstört den Farbstoff. Auch XXXII zeigt positiven Ausfall der Pyridinreaktion. Führt man diese mittels p-Nitranilins aus, so stört dessen gelbe Farbe die Beobachtung der Rotfärbung. Beim Schütteln schäumt jedoch die Lösung ziemlich stark und der Schaum erscheint rot gefärbt („Zerschäumungsanalyse").

IV.

Die im II. Abschnitt geäußerte Vermutung, daß sich die Schwefelsäureester der Oxyfettsäuren des Türkischrotöls an den Pyridinstickstoff anlagern und durch Lauge Spaltung eintritt, findet eine gewisse Bestätigung im Verhalten des Cetyl-, Octyl-, Decyl-, Tetradecyl- und Octodecyl-pyridinium-chlorids gegenüber Laugen.

[1]) Es ist bekannt, daß die Aufspaltung der Pyridinhomologen oder -abkömmlinge von den Substituenten je nach ihrer Lage sterisch verhindert werden kann.

Versetzt man nämlich die wäßrigen Lösungen oder Aufschwemmungen dieser Verbindungen mit Lauge, dann färben sie sich insbesondere beim Erwärmen im allgemeinen gelb. Fügt man ein Amin zu und säuert an, so tritt Pyridinfarbstoffbildung ein. Der Farbstoff färbt dabei die sich abscheidende Fettsäure rot. Eine vollständige Pyridinaufspaltung dürfte wohl nicht stattfinden, da die zu beobachtende Farbstoffmenge zu gering ist.

Äthylenbromid wirkt erwartungsgemäß wie z. B. Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Mischt man es mit Pyridin und setzt Lauge hinzu, so wird die Lösung bei geringer Erwärmung rasch dunkelbraun und gibt mit β-Naphthylamin und Säure augenblicklich den sich in bekannter Weise verhaltenden Pyridinfarbstoff.

Auch das Chloramin T (Aktivin der Chemischen Fabrik von Heyden) ist zur Pyridinaufspaltung befähigt. Kocht man Pyridin, dem Aktivin und Natronlauge zugesetzt worden sind, längere Zeit, dann färbt sich das Gemisch gelb. Beim Hinzufügen von Nitranilin und vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure tritt plötzlich die bekannte Rotfärbung ein, die beim Umschwenken des Reagensglases verschwindet; dabei kommt es zur Ausfällung einer voluminösen, gelben Substanz. Offenbar wird der entstandene Pyridinfarbstoff durch das überschüssige und freiwerdende Chlor zerstört.

R. Bayer[1]) hat seinerzeit hervorgehoben, daß sich das p-Toluolsulfochlorid nicht zur Pyridinfarbstoffbildung eigne. Ersetzt man jedoch das dort verwendete (schwach basische) primäre oder sekundäre aromatische Amin durch Natron- oder Kalilauge, so ist die fast quantitative Aufspaltung des Pyridins festzustellen. Das Sulfochlorid löst sich leicht in Pyridin, das sich hierbei rasch gelb färbt. Laugezusatz ruft augenblicklich dunkelste Permanganatfärbung hervor. Verdünnung mit Wasser verursacht einen plötzlich auftretenden Umschlag nach Braun bis Gelbbraun. Vielleicht handelt es sich auch in diesem Fall zunächst um das Natriumsalz des 2-Pyranols (Rotfärbung), das sich bei Verdünnung in die braune Modifikation umlagert (Natriumsalz des Enol-Glutaconaldehyds[2]).

Zusammenfassung.

Die Feststellungen dieser Arbeit zeigen erneut, daß die Pyridinaufspaltung — sofern entsprechende Versuchsbedingungen gewählt werden — analytisch verwertbar ist, und daß wahrscheinlich fast jede Verbindung R.X, in der R ein negatives Radikal, X ein Halogen oder einen Säurerest (— SO_2 . OH) bedeutet, in Gegenwart starker Basen den Pyridinkern aufsprengt. Die durch UV-Strahlen bewirkte Pyridinauf-

[1]) a. a. O. — [2]) Hans Freytag, a. a. O.

spaltung ist letztlich in diesem Zusammenhang keine Ausnahme, vielmehr ein Sonderfall[1]).

Der Nachweis sulfonierter Produkte beruht demnach auf der Spaltbarkeit des Pyridins durch Schwefelsäureester der Oxyfettsäuren in Gegenwart von Natron- oder Kalilauge und erscheint dadurch gekennzeichnet, daß die zu prüfende Substanz mit Lauge und Pyridin gekocht und mit β-Naphthylamin bezw. p-Nitranilin und verdünnter Säure versetzt wird. Auftretende Rosa- bis Rotfärbung zeigt dann Sulfonierung an.

Durch Bekanntgabe weiterer Pyridinaufspaltungsvorgänge wird deren Gesamtbild ergänzt.

*

Vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines Stipendiums der I. G.-Farbenindustrie ausgeführt, für dessen Bewilligung ich auch hier meinen verbindlichsten Dank sage. Gleichfalls zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. E. Manegold für weitestgehende Förderung und Bereitstellung von Institutsmitteln.

Über den Nachweis von Äthylvanillin (Bourbonal).

Von

P. Stadler und K. Wagner.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Pforzheim.

[Eingegangen am 7. Januar 1938.]

Erst nach der Drucklegung unserer Arbeit über obiges Thema in dieser Zeitschrift[2]) erhielten wir Kenntnis von einer Veröffentlichung von C. Griebel[3]), in der ein neuer Nachweis für Vanillin mitgeteilt wurde. Er erfolgt in der Weise, daß die auf Vanillin zu prüfende Substanz in einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 9 Teilen 25%iger Salzsäure gelöst wird, und zwar am besten so, daß sich eine 1%ige Lösung an Vanillin ergibt. Einen Tropfen dieser Lösung bringt man auf einen Objektträger mit Hohlschliff mit 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung zur Reaktion. Im Verlauf von 5—10 min tritt eine rotbraune Färbung und bei fortschreitender Verdunstung der Flüssigkeit die Bildung von graublauen, feinverästelten Krystallaggregaten auf.

Wir haben diese Reaktion in gleicher Weise auch auf Äthylvanillin angewendet und dabei festgestellt, daß sie auch hier eintritt. Die Er-

[1]) Hans Freytag und Mitarbeiter, Journ. f. prakt. Chem. (2) **135**, 15 (1932); **136**, 193 (1933); **136**, 288 (1933); **138**, 264 (1933); **139**, 44 (1934); vergl. diese Ztschrft. **95**, 355 (1933); **106**, 302 (1936). Ber. Deutsch Chem. Ges. **69**, 32 (1936). Siehe auch diese Ztschrft. **103**, 334 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **108**, 161 (1937). — [3]) Mikrochemie **9**, 313 (1931).

wartung, an der Krystallform des Niederschlages Vanillin und Äthylvanillin unterscheiden zu können, erfüllte sich jedoch nicht ganz. Zwar sind die von Äthylvanillin gebildeten Krystalle im allgemeinen kleiner und derber als die des Vanillins, jedoch finden sich auch Übergangsformen, die eine eindeutige Entscheidung sehr erschweren.

Die jedoch an sich tatsächlich vorhandenen Unterschiede veranlaßten uns, nach Versuchsbedingungen zu suchen, die eine deutliche Charakterisierung der krystallinen Reaktionsprodukte und damit einen qualitativen Nachweis von Vanillin und Äthylvanillin ermöglichen sollten.

Zunächst wurde beobachtet, daß die nach der von Griebel angegebenen Methode erhaltenen Niederschläge von Vanillin einerseits und von Äthylvanillin andererseits beim Schütteln der Lösung, in der sie noch suspendiert sind, mit verschiedenen Lösungsmitteln sich nicht gleichartig verhalten. So bildet z. B. der Vanillin-Niederschlag, mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, zunächst keine deutliche Trennung der beiden Schichten aus, während dies beim Äthylvanillin-Niederschlag der Fall ist. Die Ursache des verschiedenartigen Verhaltens der beiden Niederschläge dürfte wohl hauptsächlich physikalischer Natur sein; möglicherweise spielen Unterschiede im spezifischen Gewicht, in der Oberflächenbeschaffenheit, Benetzbarkeit eine Rolle. Daneben liegen aber auch Unterschiede der Löslichkeit beider Niederschläge, beispielsweise in Chloroform, in Benzol und in Äther vor.

Es gelang uns nun, mit Hilfe der nachfolgend beschriebenen Arbeitsweise ein brauchbares Verfahren zur Unterscheidung von Vanillin und Äthylvanillin aufzufinden. Man bringt etwa 0,01 *g* der Substanz (Vanillin oder Bourbonal) in ein weites Reagensglas und fügt 1 *ccm* 25%ige Salzsäure zu, erwärmt im Wasserbad auf höchstens 50°, bis vollständige Lösung eingetreten ist (es sollen keine Krystalle mehr an der Wandung des Glases hängen), und kühlt dann unter fließendem Wasser ab. Dann gibt man 0,5—1 *ccm* einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu und läßt unter häufigem Schütteln so lange stehen, bis die Farbe der Lösung von Gelb über Braun und Rot nach Violett umgeschlagen ist und sich der schließlich gebildete blaue Niederschlag nicht mehr weiter verstärkt, was in 10—20 min erreicht ist. Hierauf fügt man so viel Benzol zu, daß sich das Gesamtvolumen verdoppelt, und mischt durch häufiges, aber mäßiges Schütteln gut durch (starkes Schütteln würde unliebsame Emulsionsbildung hervorrufen). Hierbei bleibt der Niederschlag des Vanillins in der wäßrigen Phase und das Benzol bildet die farblose, obere Schicht. Der Bourbonalniederschlag dagegen löst sich mit violetter Farbe im Benzol, während die wäßrige Lösung fast farblos wird.

Es ergeben sich also folgende Verhältnisse:

Schicht	Vanillin	Bourbonal	Gemisch von Vanillin und Bourbonal
Benzol	farblos	violett	violett
Wäßrige Schicht	violett	gelb	violett

Obwohl diese Unterscheidungsmerkmale an sich hinreichend deutlich sind, kann man hier gleich noch eine weitere Prüfung anschließen. Man bringt das Reagensglas nunmehr in ein Wasserbad von 50—60° und erwärmt unter häufigem Schütteln. Liegt Vanillin vor, so lösen sich die blauen Krystalle mit citronengelber Farbe in der unteren, wäßrigen Phase auf; handelt es sich um Bourbonal, so bleibt die violette Farbe der Benzolschicht bei dieser Temperatur längere Zeit bestehen. Ein Gemisch beider Substanzen läßt sich ebenfalls leicht erkennen; es treten dann beide Farberscheinungen zugleich auf, d. h. die Benzolschicht ist violett (Bourbonal) und die untere Schicht ist gelb (Vanillin). Man gelangt also zu folgenden Farbzusammenstellungen:

Schicht	Vanillin	Bourbonal	Gemisch von Vanillin und Bourbonal
Benzol	hellgelb	violett	violett
Wäßrige Schicht	gelb	farblos	gelb

Die Unterscheidung von Vanillin- und Bourbonalzucker erfolgt nach dieser Methode in der Weise, daß man durch Ausäthern des Zuckers eine ausreichende Menge des Vanillins bezw. Bourbonals gewinnt (mindestens 0,01 *g*), die man dann wie oben beschrieben in 25%iger Salzsäure löst und weiterbehandelt.

Zusammenfassung.

Es wurde ein weiteres Verfahren zur Unterscheidung von Vanillin und Äthylvanillin (Bourbonal) angegeben.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kupfers und zu seiner Trennung von Blei.

Von

J. Dick und **A. Rădulescu.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Bukarest.

[Eingegangen am 20. November 1937.]

Die Eigenschaft des Pyridins, mit Metallbenzoaten beständige Komplexverbindungen zu bilden, ermöglicht nach unseren Beobachtungen die Bestimmung verschiedener Elemente.

So eignet sich das Pyridinbenzoat-Komplexsalz des Kupfers zu dessen Bestimmung und Trennung von Blei. Dieses Amin wurde von Raluca Ripan[1]) beschrieben und durch Fällen einer Kupfersalzlösung in Anwesenheit von Pyridin mittels Magnesiumbenzoats dargestellt. Die azurblau gefärbte Verbindung hat die Zusammensetzung:

$$[CuPy_2].[C_6H_5COO]_2.$$

Unsere Versuche über die Beständigkeit, die Löslichkeitsverhältnisse und die Fällungsbedingungen u. a. überzeugten uns davon, daß dieses Amin zum quantitativen Abscheiden des Kupfers und zu dessen Trennung von Blei dienen kann.

Die Fällung führten wir mit Ammoniumbenzoat in Anwesenheit von Pyridin in der Kälte aus. Der azurblau gefärbte, krystallinische Niederschlag ist luftbeständig, in einer wäßrigen ammoniumbenzoatpyridinhaltigen Lösung auch in Anwesenheit von Ammoniumsalzen völlig unlöslich, in Alkohol schwerlöslich und stets von der Zusammensetzung

$$[CuPy_2].[C_6H_5COO]_2.$$

Beleganalysen.

Einwage *g*	Auswage *g*	Gefunden	Berechnet für $[CuPy_2].[C_6H_5COO]_2$
	$\left[Cu\begin{matrix}Py_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]$	% Cu	% Cu
0,1138	0,0831	13,74	13,71
0,1472	0,1072	13,70	—
	verbraucht	% Py	% Py
0,1434	0,1 n-Salzsäure 6,15 *ccm*	33,90	34,09
0,2178	„ „ 9,4 „	34,11	—
0,2578	Gemessener Stickstoff 14,1 *ccm*; t = 23°; H — b = 7,15 *mm*. Gefunden % N = 5,93; berechnet % N = 6,04.		

[1]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj **2**, 73 (1924).

Das Kupfer wurde als $\left[Cu \begin{matrix} Py_2 \\ (SCN)_2 \end{matrix} \right]$ bestimmt[1]).

Das Pyridin wurde nach Überdestillieren auf Dimethylgelb-Methylenblau titriert.

Auf Grund dieser Eigenschaften arbeiteten wir ein Verfahren aus, nach dem das Kupfer als $[CuPy_2].[C_6H_5\ COO]_2$ abgeschieden, geglüht und als CuO gewogen wird.

Analysenvorschrift.

Die auf ein Volumen von etwa 40—50 *ccm* gebrachte Kupfersalzlösung wird tropfenweise mit einem geringen Überschuß von Pyridin versetzt, bis die Lösung sich azurblau färbt. Für 0,1 *g* Cu genügen etwa 20—25 Tropfen Pyridin. Nun fällt man in der Kälte mit einem Überschuß von Ammoniumbenzoat (etwa 3 *g* in 20—25 *ccm* Wasser gelöst), rührt 1—2 min hindurch kräftig um und kann sofort filtrieren. Den Niederschlag bringt man mittels Waschwassers, das 1,5 *g* Ammoniumbenzoat und 1 *ccm* Pyridin auf 100 *ccm* enthält, auf das Filter, wäscht mit derselben Waschflüssigkeit gut nach, trocknet, glüht beim Beginn vorsichtig über kleiner Flamme, dann 15—20 min hindurch bei offenem Brenner und wägt.

Beleganalysen:

Nr.	Einwage $CuSO_4.5H_2O$ *g*	Auswage CuO *g*	Gefunden Cu %	Berechnet Cu %
1	0,1241	0,0394	25,37	25,46
2	0,0729	0,0232	25,43	„
3	0,1179	0,0375	25,41	„
4	0,1846	0,0588	25,45	„
5	0,1671	0,0531	25,39	„
6	0,0901	0,0288	25,53	„
7	0,2960	0,0937	25,35	„
8	0,2462	0,0782	25,38	„
9	0,1378	0,0438	25,40	„
10	0,1190	0,0378	25,38	„
11	0,1686	0,0536	25,40	„
12	0,1512	0,0482	25,47	„
13	0,1530	0,0488	25,48	„
14	0,1469	0,0468	25,45	„

Die Genauigkeit der Beleganalysen läßt uns hoffen, daß das Verfahren gute Dienste leisten wird.

[1]) G. Spacu u. J. Dick, diese Ztschrft. **71**, 185 (1927).

Anwesenheit von Ammoniumsalzen hindert das quantitative Abscheiden des Niederschlags nicht. Anwendbar ist das Verfahren in Anwesenheit von Alkalien, Magnesium, Erdalkalien, Mangan, Kobalt, Nickel und unter gewissen Bedingungen auch in Gegenwart von Blei.

Trennung von Blei.

Versetzt man eine $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ enthaltende Lösung in Anwesenheit von Ammoniumacetat mit Pyridin und Ammoniumbenzoat, so fällt das Kupfer quantitativ als $[CuPy_2].[C_6H_5\ COO]_2$ aus, während das Blei in Lösung bleibt.

Arbeitsvorschrift. Die auf ein Volumen von 40—50 *ccm* gebrachte, Kupfer und Blei enthaltende Lösung wird mit 2—3 *g* Ammoniumacetat (für 0,1 *g* Metall) und dann tropfenweise mit Pyridin in geringem Überschuß versetzt, bis die Lösung sich azurblau färbt. Nun fällt man mit 2—3 *g* Ammoniumbenzoat, das in 20—25 *ccm* Wasser gelöst worden ist. Nach kräftigem Umrühren gießt man durch ein Filter, bringt den Niederschlag mittels Waschwassers, das 1,5 *g* Ammoniumbenzoat und 1 *ccm* Pyridin auf 100 *ccm* enthält, auf das Filter, wäscht mit derselben Waschflüssigkeit sehr gut nach (10—15mal), trocknet, glüht beim Anfang vorsichtig über kleiner Flamme, dann 15—20 min hindurch über offenem Brenner und wägt. Im Filtrat wird das Blei als Bleichromat durch Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im luftleeren Raum bestimmt[1]).

Beleganalysen:

Nr.	Einwage		Auswage		Gefunden		Berechnet	
	$CuSO_4.5H_2O$	$Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$	CuO	$PbCrO_4$	Cu	Pb	Cu	Pb
	g	*g*	*g*	*g*	%	%	%	%
1	0,1482	0,0723	0,0474	0,0615	25,55	54,53	25,46	54,63
2	0,0429	0,0231	0,0137	0,0198	25,51	54,95	„	„
3	0,0752	0,0635	0,0240	0,0542	25,52	54,72	„	„
4	0,1067	0,0450	0,0338	0,0386	25,31	54,99	„	„
5	0,1790	0,0292	0,0568	0,0247	25,36	54,23	„	„

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, lassen die Ergebnisse nichts zu wünschen übrig.

[1]) Nicht veröffentlicht.

Über die Modifikationen der Kjeldahl-Methode.

Von

Professor Dr. **Jaroslav Milbauer**, Prag.

[Eingegangen am 8. Dezember 1937.]

Wenn wir bedenken, daß diese Methode schon im Jahre 1883 veröffentlicht wurde und daß sie sich für eine ganze Reihe von Arbeitsgebieten als unentbehrlich zur schnellen Bestimmung des Stickstoffs erwiesen hat, so ist es überraschend, daß bis jetzt noch keine Monographie über sie geschrieben worden ist. Der Grund dafür ist der, daß dazu umfangreiche Experimentalstudien erforderlich wären, um das ungemein große Material kritisch zu bearbeiten, und zwar nicht nur hinsichtlich der Anwendung der Methode auf die verschiedenen Verbindungen, sondern auch in bezug auf die Vorteile bezw. Nachteile ihrer verschiedenen Modifikationen, ferner hinsichtlich der Beschreibung der Einrichtungen usw.

In den vorliegenden Untersuchungen ermittelte ich nur die Schnelligkeit der Mineralisierung nach verschiedenen Arbeitsmodifikationen; ich führte dazu Versuche aus unter genauer Einhaltung der Temperatur, und zwar wurden Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes der angewendeten Schwefelsäure gewählt.

Unsere Untersuchungen über die Beschleunigung der Oxydation des Kohlenstoffmonoxyds durch Schwefelsäure unter Anwendung von Katalysatorenmischungen[1]) führten uns dazu, praktisch die Kombinationen, die die schnellste Verbrennung der organischen Stoffe ermöglichen, auszuprobieren. Z. B. kann man diese Vorgänge gut an der Saccharose verfolgen, denn das Maß der Verbrennung entspricht einer bestimmten Färbung, die sich colorimetrisch kontrollieren läßt. Bei Verbrennung von 100 *mg* Saccharose mit 100 *ccm* konz. Schwefelsäure beim Siedepunkt der Schwefelsäure zeigte die Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Zeit folgende Färbungen:

Nach 30 min schwarzbraun,
„ 120 „ rotbraun,
„ 240 „ rot,
„ 300 „ rotgelb,
„ 360 „ gelb mit einem Stich in Braun,
„ 420 „ gelblich,
„ 480 „ farblos.

Die hellgelbe Färbung wurde als Standard für alle diejenigen Fälle ausgewählt, bei denen das Endergebnis eine farblose Lösung darstellt und bei denen der Katalysator selbst die Flüssigkeit nicht färbt. Im letzten

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. 1935, S. 594.

Fall wurde die Verbrennung einigemal bis zu dem betreffenden speziellen Farbenstandard wiederholt. Die genannte colorimetrische Bestimmung ist ganz bequem und gibt gut übereinstimmende Resultate.

Als Thermostat bewährte sich bei unseren[1]) Arbeiten ausgezeichnet folgende Einrichtung, die im Prinzip ein Diphenylaminbad, kombiniert mit einem Barostaten, darstellt (Abb. 44). Ein grob regulierter Leuchtgasstrom geht aus dem Hahn M zur ersten Rohrabzweigung (1), wobei ein Teil in das Standgefäß N strömt, das durch einen 3mal durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch das Röhrchen D, das die mittlere Öffnung benutzt, tritt das Gas ein und passiert die Wasserschicht, deren Höhe man

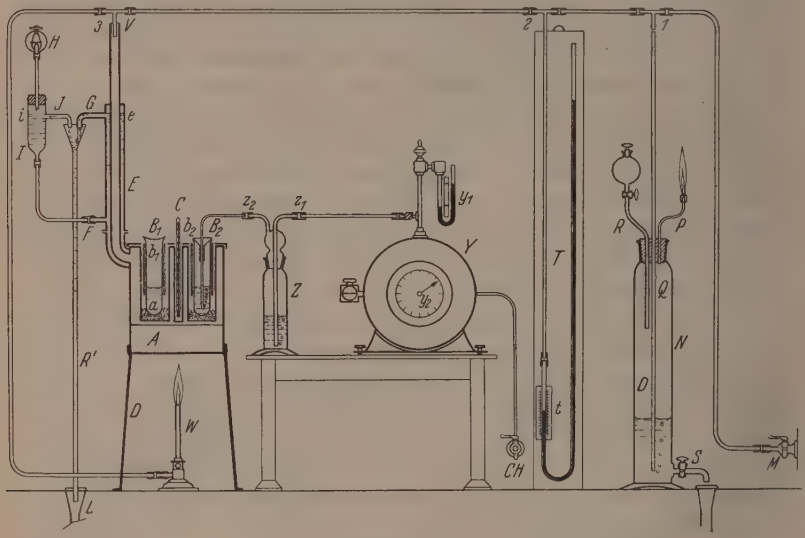


Abb. 44.

durch Zu- oder Abgabe von Wasser aus dem Trichter R oder durch den Ablaufhahn S regulieren kann. Das Röhrchen D hat bei Q eine feine Öffnung, damit die bei P brennende Leuchtgasflamme nicht auslöscht. Die Flamme muß genügend groß sein, damit weder ein Druck zurück auf N ausgeübt, noch ein so großes Schwanken verursacht wird, daß nicht der Barostat T sofort ausgleichen könnte. Dieser ist ein mit Quecksilber gefülltes Rohr, das bei t mit einer Skala versehen ist, damit man die Verschiebung des Quecksilberniveaus verfolgen kann. Von den Verteilern 1 und 2 geht das Gas weiter in den Kühler V und in das Diphenylaminbad und schließlich über 3 in den Gasbrenner W, der den Thermostaten A erwärmt. Es handelt sich im Prinzip um ein verschlossenes Bad

[1]) Bei diesen Versuchen wurde ich von meinem Assistenten Herrn Ing. L. Fritsch tatkräftig unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

nach Victor Meyer[1]), das mit Diphenylamin gefüllt ist und durch dessen Deckel vier unten verschlossene Röhren münden und in den Dampfraum ragen (es sind im Querschnitt zwei zu sehen B_1 und B_2). Sie sind am Boden mit Asbest ausgelegt. In das mittlere ist ein Thermometer C hineingesteckt. In die für die Arbeit bestimmten Öffnungen werden Reagensgläser von genügender Weite aus Jenaer Glas eingesetzt und mit Uhrgläschen zugedeckt. Bei den Versuchen, in denen man mit zugeführter Luft durchrührte, wurde ein Trichter b_2 hineingesetzt und durch diesen ein Röhrchen hineingeschoben. Durch dieses wurde Luft eingeführt, die von dem automatisch arbeitenden Kompressor kommt. Sie wird durch den Hahn CH zu der Gasuhr Y geführt; hier wird ihre Menge (y_2), und ihr Druck (y_1) gemessen. Weiter geht sie durch den Wäscher Z, in dem sich konz. Schwefelsäure befindet, wodurch sie getrocknet wird, und passiert dann z_2 und B_2. Das Diphenylaminbad ist mit einem Wasserkühler versehen, und zwar fließt das Wasser aus dem Wasserhahn H über das Kontrollglas i nach F und nach dem Überlauf J, während das Wasser aus dem Kühler E bei e durch das Röhrchen G in den Trichter J und zum Abflußrohr R′ geführt wird. Das innere Metallrohr des Kühlers des Thermostaten verlängert sich in den Luftkühler und dieser endigt bei V, wo das Leuchtgas eingeführt wird, damit das Diphenylamin sich nicht mit Luft mischt und nicht verbrennt.

Die Temperatur im Thermostaten hat sich unter den gegebenen Umständen auf 302° konstant gehalten, denn der Siedepunkt des Diphenylamins konnte sich mit dem atmosphärischen Druck nicht ändern. Die gefundenen Ergebnisse beim Verbrennen bis zum Standard waren folgende:

	Bei 302° C in Minuten	Beim Siedepunkt der Schwefelsäure in Minuten
Ohne Katalysator	1670	414
Mit 100 *mg* Selen als Katalysator	74	40
„ 273,5 *mg* Quecksilberoxyd, welche 100 *mg* Selen äquivalent sind .	333	45
„ Kupfersulfat (315 *mg* $CuSO_4 . 5aq$) . .	318	52
„ Tellur (161 *mg*)	279	72
„ Gold (248,7 *mg*)	1205	93
„ Vanadiumpentoxyd (114,8 *mg*)	210	120
„ Platin (246,5 *mg*)	480	144
„ Antimontrioxyd (184 *mg*)	750	204
„ Palladium (134,7 *mg*)	1260	240
„ Silbersulfat (197 *mg*)	1360	248
„ Arsentrioxyd (125 *mg*)	1648	257
„ Nickelsulfat (354,6 *mg* $NiSO_4 . 7H_2O$) .	2273	329

[1]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. 15, 348 (1876).

Da bekommen wir folgende Reihen:

Bei 237°[1]) ..... ~~0~~, Au, Ni, As, Sb, Cu, Ag, V, Te, Pt, Hg, Pd, Se
bei 302° ..... ~~0~~, Ni, As, Ag, Pd, Au, Sb, Pt, Hg, Cu, Te, V, Se
und bei dem Siedepunkt: Ni, ~~0~~, As, Ag, Pd, Sb, Pt, V, Au, Te, Cu, Hg, Se.

Bei 302° wurden 50 *mg* Saccharose mit verschiedenen Mischungen (100% SeO_2 = 70,2 *mg*, 100% $HgSO_4$ = 187,4 *mg*; 100% CuO = 50,2 *mg*, 100% Ag_2SO_4 = 94,4 *mg* und 100% TeO_2 = 100,7 *mg*) und mit 50 *ccm* konz. Schwefelsäure mineralisiert, wobei folgende Verbrennungszeiten in Minuten gefunden wurden:

Mischungsverhältnisse der Katalysatoren:

	100:0% Minuten	95:5% Minuten	90:10% Minuten	85:15% Minuten	80:20% Minuten	75:25% Minuten
Se + Hg . . .	76	—	65	—	—	65
Hg + Cu . . .	333	—	304	—	—	275
Cu + Se . . .	318	105	83	80	—	75
Se + Ag . . .	76	—	72	—	—	72
Ag + Cu . . .	1360	690	470	343	326	320
Hg + Ag . . .	333	—	288	—	—	278
Ag + Te . . .	1360	665	—	—	440	—
Te + Cu . . .	200	—	175	—	—	—
Te + Se . . .	200	64	60	58	—	58
Te + Hg . . .	200	174	170	—	178	—

Mischungsverhältnisse der Katalysatoren:

	70:30% Minuten	60:40% Minuten	50:50% Minuten	40:60% Minuten	35:65% Minuten	30:70% Minuten
Se + Hg . . .	—	—	70	—	—	—
Hg + Cu . . .	—	258	250	243	—	—
Cu + Se . . .	72	72	68	66	—	—
Se + Ag . . .	—	—	80	—	90	—
Ag + Cu . . .	—	—	295	—	—	—
Hg + Ag . . .	—	292	310	—	—	—
Ag + Te . . .	370	—	285	—	—	205
Te + Cu . . .	173	—	180	—	—	—
Te + Se . . .	—	—	65	—	—	—
Te + Hg . . .	205	—	285	—	—	370

[1]) Die Reihe bei 237° ist das Ergebnis früherer Versuche; vergl. Chem. Obzor **11**, 132 (1936).

Mischungsverhältnisse der Katalysatoren:

	25:75% Minuten	20:80% Minuten	15:85% Minuten	10:90% Minuten	5:95% Minuten	0:100% Minuten
Se + Hg . . .	76	—	83	94	160	333
Hg + Cu . . .	245	—	—	265	—	318
Cu + Se . . .	60	—	—	64	—	76
Se + Ag . . .	105	115	128	154	226	1360
Ag + Cu . . .	270	267	266	268	275	318
Hg + Ag . . .	370	—	—	450	—	1360
Ag + Te . . .	—	178	—	170	174	200
Te + Cu . . .	194	—	226	—	270	318
Te + Se . . .	80	87	95	106	130	76
Te + Hg . . .	—	—	440	665	—	333

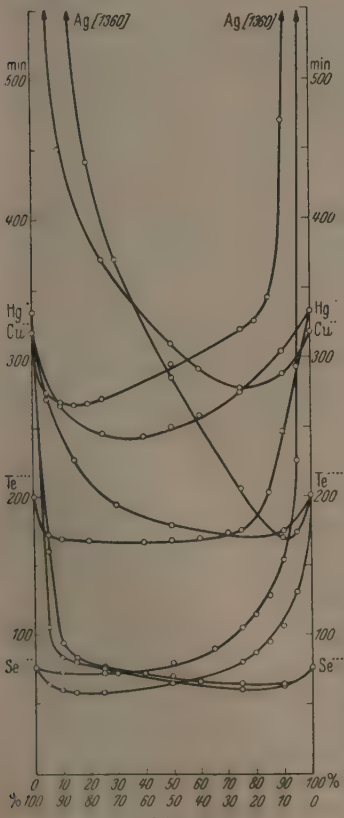


Abb. 45.

Die gefundenen Resultate sind in der Abb. 45 graphisch dargestellt.

Endlich wurden Gemische der drei besonders energisch wirkenden Katalysatoren Selendioxyd, Kupfersulfat und Quecksilbersulfat geprüft; es wurden aber keine besseren Resultate erzielt als wenn man mit den Gemischen von zwei Katalysatoren arbeitet.

Maximale Ergebnisse lieferte die Kombination von 20% Selen (als SeO_2) und 80% Quecksilber (als Sulfat); siehe S. 406.

Nach diesen Vorversuchen wurde zur Zeitbewertung der einzelnen Hauptmethoden übergegangen, die in den Laboratorien am meisten zur Anwendung kommen. In den Thermostaten wurden vier breite Reagensgläser aus Jenaer Glas gebracht, die immer mit 50 *mg* fein zerriebener Saccharose, einer abgemessenen Menge Schwefelsäure und denjenigen Zusätzen beschickt waren, wie sie die betreffende Vorschrift anführt. Einmal wurde bei den Versuchen nicht gerührt, das andere Mal wurde mit Hilfe eines konstanten Luftstroms lebhaft gerührt. Die Reagensgläser wurden dabei mit Uhrgläschen bezw.

Autor und Literaturzitat	Art und Menge der Zugabe	Die Verbrennung ging vor sich in Minuten: ungemischt	mit Luft durchgemischt
J. Kjeldahl, diese Ztschrft. **22**, 366 (1883).	Ohne Zugabe	1440 (100%)	1290 (100%)
H. Wilfarth, vergl. diese Ztschrft. **25**, 152 (1886).	25 *g* Phosphorpentoxyd 1 *g* Quecksilberoxyd	130 (9%)	105 (8%)
H. Wilfarth, vergl. diese Ztschrft. **24**, 455 (1885).	3,5 *g* Quecksilbersulfat	760 (53%)	735 (57%)
H. Weiske, vergl. diese Ztschrft. **26**, 266 (1887).	2 *g* Phosphorpentoxyd	640 (44%)	510 (40%)
C. Arnold, vergl. diese Ztschrft. **25**, 581 (1886).	10 *g* Phosphorpentoxyd 1,25 g Kupfersulfat wasserfrei	155 (11%)	140 (11%)
K. Ulsch, vergl. diese Ztschrft. **25**, 579 (1886).	10 *g* Phosphorpentoxyd 0,05 *g* Kupferoxyd 0,02 *g* Platin als Chlorid	135 (9%)	115 (9%)
M. Jodlbauer, vergl. diese Ztschrft. **26**, 92 (1887).	3 *g* Kaliumnitrat 7 *g* Phenolschwefelsäure 5 *g* Zink 0,02 *g* Platinchlorid	850 (50%)	830 (65%)
I. W. Gunning, vergl. diese Ztschrft. **28**, 188 (1887).	45 *g* Kaliumsulfat	625 (43%)	605 (47%)
E. Aubin und L. Alla, vergl. diese Ztschrft. **28**, 624 (1889).	1,25 *g* Quecksilber	165 (11%)	150 (12%)
C. Arnold u. K. Wedemeier, PAr **52**, 590 (1892); durch Chem. Zentrbl. **63**, II, 757 (1892); siehe auch diese Ztschrft. **31**, 525 (1892).	14 *g* Kaliumsulfat 0,7 *g* Quecksilbersulfat 0,7 *g* Kupfersulfat	200 (14%)	150 (12%)

Autor und Literaturzitat	Art und Menge der Zugabe	Die Verbrennung ging vor sich in Minuten: ungemischt	mit Luft durchgemischt
W. F. K. Stock, vergl. diese Ztschrft. **32**, 237 (1893).	0,5 *g* Pyrolusit	85 (6%)	60 (50%)
O. Böttcher, Landw. Vers.-St. **41**, 165 (1893); durch Chem. Zentrbl. **64**, I, 130 (1893).	a) 0,025 *g* Kupfersulfat b) 0,05 *g* Quecksilber	645 (45%) 655 (45%)	475 (37%) 630 (49%)
Causse, vergl. diese Ztschrft. **55**, 186 (1916).	0,05 *g* Kupfersulfat kryst.	195 (14%)	175 (14%)
N. Léonard, vergl. diese Ztschrft. **36**, 66 (1897).	5 *g* $CuSO_4$ 5 *g* NaH_2PO_4	645 (45%)	540 (41%)
G. Rivière und G. Bailhache, Bull. soc. chim. de Paris [3] **15**, 806 (1896).	50 *g* $Na_4P_2O_7$	955 (69%)	725 (56%)
A. Atterberg, Chem. Ztg. **22**, 505 (1898).	25 *g* K_2SO_4 2,5 *g* MoO_3	275 (19%)	260 (20%)
J. Milbauer, Berichte der böhm. gelehrten Gesellschaft 1903.	2 *g* Kaliumpersulfat	20 (1%)	15 (1%)
J. Milbauer, Ztschrft. f. physik. Chem. **57**, 661 (1907).	0,1 *g* Selen	110 (8%)	90 (7%)
O. Claassen, vergl. diese Ztschrft. **52**, 233 (1913).	20 *g* Quecksilber 12 *g* Na_2SO_3	230 (16%)	210 (16%)
Oefele, Pharm. Zentralhalle **52**, 1121 (1911).	0,1 *g* V_2O_5	130 (9%)	115 (9%)
A. Eckert, Monatsh. f. Chem. **34**, 1957 (1913).	1 *g* Schwefel	965 (67%)	935 (72%)
Marino und Gounell, Atti de R. Accad. dei Lincei **23**, I, 523 (1924).	7 *g* K_2SO_4 0,2 *g* V_2O_5	165 (11%)	135 (10%)
A. Kleemann, vergl. diese Ztschrft. **61**, 344 (1922).	20 *ccm* H_2O_2 (33%) 20 *g* K_2SO_4	entfärbt schon ohne Erwärmen	
W. A. Fearon, vergl. diese Ztschrft. **61**, 477 (1921).	2,5 *g* $CuSO_4 . 5\,H_2O$ 100 *g* H_3PO_4	195 (14%)	170 (13%)

Autor und Literaturzitat	Art und Menge der Zugabe	Die Verbrennung ging vor sich in Minuten: ungemischt	mit Luft durchgemischt
B. Mears und R. E. Hussey, vergl. diese Ztschrft. **67**, 416 (1925/26).	2 *g* Kupfersulfat 4 *ccm* Perchlorsäure	1425 (99%)	420 (33%)
M. Zborovský und L. Zborovský Ann. Chim. anal. appl. [4] **27**, 266 (1922).	1 g HgJ_2	310 (22%)	115 (9%)
Parker a Ferrell, Journ. Soc. Leather Trades Chem. **5**, 380; durch Chem. Abstr. 1922, S. 1163.	3 *g* Kupfersulfat 20 *ccm* Perchlorsäure	250 (17%)	200 (16%)
R. Heuss, Wochenschrft. f. Brauerei **40**, 73 (1923); vergl. auch diese Ztschrft. **63**, 69 (1923).	10 *g* K_2SO_4 20 *ccm* H_2O_2 (33%)	entfärbt schon ohne Erwärmen	
Skutil, Chemické Listy 1922, S. 175.	1 *g* Quecksilber 25 *ccm* H_2O_2 (33%) 20 *g* K_2SO_4	entfärbt schon ohne Erwärmen	
Parry, Giorn. Farm. Chim. **71**, 253 (1923); durch Chem. Abstr. 1923, S. 2016.	0,25 *g* V_2O_5 1,25 *g* CuO	285 (20%)	245 (16%)
B. M. Margosches und E. Scheinost, vergl. diese Ztschrft. **77**, 318 (1929).	10 *g* Borax	1090 (76%)	475 (37%)
A. Baranov und R. A. Mott, Fuel **3**, 49 (1924); vergl. auch diese Ztschrft. **66**, 73 (1925).	15 *g* K_2SO_4 1,6 *g* HgO	120 (8%)	80 (5%)
H. C. Messmann, Cereal Chemistry **9**, 357 (1932); vergl. auch diese Ztschrft. **100**, 328 (1935).	18 *g* K_2SO_4 1,4 *g* $HgSO_4$ 0,3 *g* $CuSO_4$ 0,3 *g* Se	140 (10%)	120 (9%)
M. F. Lauro, vergl. diese Ztschrft. **96**, 298 (1934).	0,2 *g* Selen 20 *g* K_2SO_4	70 (5%)	55 (4%)

Autor und Literaturzitat	Art und Menge der Zugabe	Die Verbrennung ging vor sich in Minuten: ungemischt	mit Luft durchgemischt
V. Colobraro, vergl. diese Ztschrft. **94**, 281 (1933).	1 *g* Kaliumoxalat	585 (41%)	405 (31%)
R. A. Ossborn and A. Krasnitz, Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **16**, 110 (1933); vergl. auch diese Ztschrft. **100**, 328 (1935).	a) 0,7 *g* HgO 0,1 *g* Se 22 *g* K_2SO_4	110 (8%)	95 (7%)
	b) 0,2 *g* Selenoxychlorid 0,7 *g* HgO 22 *g* K_2SO_4	125 (8,7%)	100 (7,4%)
W. H. Kitto, vergl. diese Ztschrft. **107**, 435 (1936); Analyst **59**, 733 (1934).	15 *ccm* Perchlorsäure, 10 *g* Na_2SO_4, 1 *g* $CuSO_4$ und 0,6 *g* Na_2SeO_4	55 (4%)	45 (4%)
R. D. Scheinmann und A. S. Jurovski, Chem. festen Brennstoffe (russ.) **5**, 696 (1934).	4 *g* CuO und nach 1/4 Stde. 0,1 *g* $KMnO_4$	10 (1%)	5 (1%)
H. Lundin, J. Ellburg und H. Riehm, diese Ztschrft. **102**, 161 (1935).	a) 20 *ccm* H_3PO_4 (D 1,7) 0,5 *g* $CuSO_4$ 0,8 *g* $HgSO_4$ 10 *ccm* H_2O_2 (33%)	entfärbt schon in der Kälte	
	b) ohne H_2O_2	100 (7%)	60 (5%)
E. J. Schwoegler, B. J. Babler und L. C. Hurd, Journ. Biol. Chem. **113**, 749 (1936).	20 *g* K_2SO_4 0,8 *g* Kupferselenid	70 (5%)	60 (5%)
A. Henwood und R. Garey, Journ. Franklin Inst. **221**, 531 (1936).	0,2 *g* Selen 30 *g* K_2SO_4	120 (8%)	100 (8%)
J. Milbauer, Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 594 (1935); siehe auch diese Ztschrft. **109**, 171 (1937).	a) 0,2 *g* SeO_2 1,7 *g* HgO	50 (3%)	40 (3%)
	b) dto. mit 20 *g* Phosphorsäureanhydrid	14 (0,8%)	8 (0,6%)

mit Trichtern zur Zufuhr der Luft gut bedeckt. Durch die Trichter führten Röhrchen, die auch aus Jenaer Glas verfertigt waren und bis auf den Boden ragten. Es wurde dabei die Zeit gemessen, die zur Verbrennung bis zur hellgelben Standardfärbung notwendig war.

Die Ergebnisse für 50 *mg* Saccharose und 50 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) sind der Kürze halber in der Tabelle Seite 402—405 angeführt.

Aus der Übersicht geht hervor, daß man die Methoden in drei Klassen einteilen kann:

I. diejenigen, die nur mit Katalysatoren arbeiten,

II. diejenigen, bei denen man Oxydationsstoffe hinzugibt und

III. diejenigen, bei denen man bestimmte Stoffe wie z. B. Kaliumsulfat oder Phosphorpentoxyd hinzufügt, bei deren Gegenwart sich der Siedepunkt oder die Konzentration der Schwefelsäure erhöht.

Wenn wir die Zeit, die zur Verbrennung der Saccharose ohne Katalysator durch Schwefelsäure allein notwendig ist, als 100 annehmen, dann ist für die erste Gruppe die Verbrennung in folgenden Zeiträumen vor sich gegangen:

	Nicht gerührt	Gerührt
Nach Milbauer (Hg als $HgSO_4$:Se als $SeO_2 = 4:1$)	in 3% der Zeit	in 3% der Zeit
„ Oefele (V_2O_5)	„ 9% „ „	„ 9% „ „
„ Pary ($V_2O_5 + CuO$)	„ 20% „ „	„ 16% „ „
„ Böttcher ($CuSO_4$)	„ 45% „ „	„ 37% „ „
„ Wilfarth (HgO)	„ 53% „ „	„ 57% „ „

Die Methoden der Gruppen II und III benötigten im Verhältnis zur alleinigen Behandlung mit Schwefelsäure (100%) folgende Zeiträume:

	Ohne Durchmischen	Mit Luft durchgerührt
Kleemann ($K_2SO_4 + H_2O_2$)	weniger als 1%	
Lauro ($Se + K_2SO_4$)	5%	4%
Stock (MnO_2)	6 „	5 „
Baranov u. Mott ($K_2SO_4 + HgO$) .	8 „	5 „
Wilfarth ($P_2O_5 + HgO$)	9 „	8 „
Ulsch ($P_2O_5 + CuO + Pt$)	9 „	9 „
Arnold ($P_2O_5 + CuSO_4$)	11 „	11 „
Atterberg ($K_2SO_4 + MoO_3$)	19 „	20 „
Gunning (K_2SO_4)	43 „	47 „

Da es sich bei der Verbrennung nach Kjeldahl immer nur um die Umwandlung der Stickstoffverbindungen handelt, wurden noch die Hauptmodifikationen, die jetzt zur Anwendung kommen, bei der Verbrennung von Diphenylamin angewendet, wobei immer bis zur Entfärbung verbrannt und dann der Stickstoff durch Destillation bestimmt wurde.

Es wurde dabei gefunden, daß die Methoden, die die schnellste Verbrennung gewährleisten, nur eine Zeit benötigen, die gegen die Verbrennung, die lediglich mit Schwefelsäure durchgeführt worden ist, auf folgende Zeit verkürzt ist:

Ohne Katalysator, nur mit Schwefelsäure 100%
Mit Katalysatoren nach der Methode von Milbauer
a) [$HgSO_4 + SeO_2$(Hg:Se = 4:1)] 3,5%
b) ($HgSO_4 + SeO_2 + P_2O_5$) 0,8%
Arnold ($P_2O_5 + CuSO_4$) 3,6%
Oefele (V_2O_5) 38%
Stock (MnO_2) 32%
Wilfarth ($P_2O_5 + HgO$) 17%

Aus dieser Arbeit folgt, daß die schnellste Verbrennung mit Hilfe der Kombination von Quecksilbersulfat und Selendioxyd im Verhältnis Hg:Se = 4:1 erzielt wird, und daß diese noch durch die Anwendung von Substanzen, die oxydieren oder den Siedepunkt der Schwefelsäure erhöhen, weiter beschleunigt werden kann.

Prag, Technologisches Laboratorium der Böhmischen Technischen Hochschule.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. P. Haas.

Literatur. H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie. 350 Seiten. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1937. Preis geb. RM. 22.—.

In diesem Buch hat der Verfasser die Anwendungen der Quantentheorie auf chemische Probleme zusammengefaßt, so die Theorie der chemischen Bindung einschließlich der Nebenvalenzkräfte und die Aktivierung chemischer Moleküle. Er hat dabei besonderes Gewicht gelegt auf eine genaue Entwicklung der mathematischen Ansätze unter Berücksichtigung der verschiedenen Methoden der Störungsrechnung, die für dieses Gebiet besondere Bedeutung besitzt. Der Leser, der das Buch eingehend studiert, wird also in die Probleme der „Quantenchemie" gründ-

lich eingeführt, allerdings ist die Beherrschung der Differential- und Integralrechnung Vorbedingung; auch die Kenntnis der Vektorrechnung wird vorausgesetzt. R. Fresenius.

Mikrogasanalyse. Über die Bestimmung inerter Gase in einigen Mineralquellengasen Japans berichten I. Suganuma und K. Kitaoka[1]). Sie untersuchen zwei radioaktive Quellgase von Bad Matsutomi im Vergleich mit Luftstickstoff und Gasen aus nicht oder kaum radioaktiven Quellen. Die Gase werden zuerst von ihren chemisch wirksamen Bestandteilen in bekannter Weise befreit, dann wird der vermutlich edelgashaltige Stickstoff nach dem Prinzip von F. Paneth, H. Gehlen

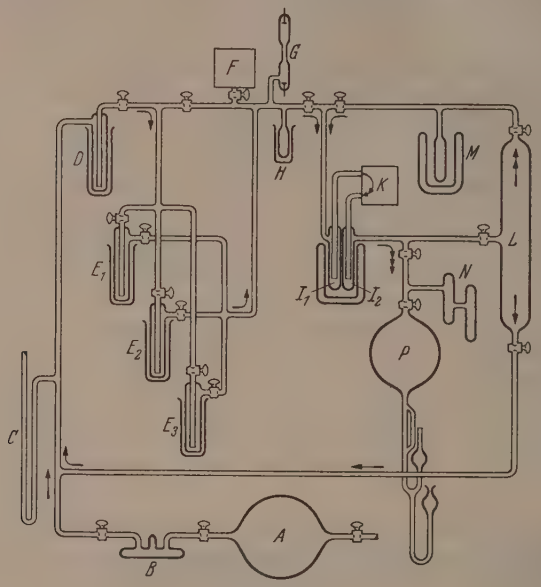


Abb. 46.

und K. Peters[2]) untersucht. Apparatur (Abb. 46): A ist eine Kugel von etwa 1 *l* Inhalt, B ein Absorptionsrohr mit Phosphorpentoxyd, C ein Quecksilbermanometer, D ein von einem elektrischen Öfchen geheiztes Pyrexabsorptionsgefäß, das mit ein wenig Kupferfeile beschickt ist. Die ebenfalls durch gesonderte Elektroöfen geheizten Absorptionsgefäße E_1, E_2, E_3 enthalten ein Gemisch von metallischem Calcium und Magnesiumoxyd, das aus 5 Teilen Ätzkalk und 3 Teilen Magnesiumpulver durch Erhitzen auf etwa 550° im Vakuum hergestellt worden ist. Beim Versuch wird nur eines der drei Gefäße E benutzt, die anderen beiden dienen als Reserve. Mit F ist eine Langmuirsche Quecksilberkondensationspumpe

[1]) Bull. Chem. Soc. of Japan **10**, 289 (1935). Siehe I. Suganuma, Bull. Chem. Soc. of Japan **3**, 69, 73, 87 (1928). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **175**, 383 (1928); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **80**, 136 (1930).

bezeichnet, deren Vorvakuum durch eine Ölpumpe hergestellt wird; G ist eine Geißlerröhre zur Messung des Stickstoffdruckes in den eben erwähnten Gefäßen, H ist ein Pyrex-Ansatz, der mit vorher im Vakuum auf Rotglut erhitztem Palladiumpulver beschickt ist. I_1, I_2 bezeichnen zwei in einem gemeinsamen Dewargefäß stehende Fallen zur Kondensation des aus einer zweiten Langmuirpumpe K stammenden Quecksilberdampfes. K arbeitet in drei Stufen und treibt die Gase nur in eine Richtung, d. i. von I_1 nach I_2[1]). L ist ein durch drei Hähne absperrbares Gefäß von 1 *l* Inhalt. Der Seitenansatz M (in einem Dewargefäß) enthält etwa 1 *ccm* vorher im Vakuum auf ungefähr 250° erhitzte Cocosnußkohle. Die Geißlerröhre N dient zum Nachweis des Heliums und anderer Edelgase; P ist ein Mc Leod-Manometer mit großer Birne, dessen Gesamtvolumen (mit N) 1100 *ccm* beträgt. Arbeitsweise: Die ganze Apparatur wird zuerst mittels F evakuiert, während D, E_{1-3}, H, M erhitzt werden, bis sich darin kein Gas mehr entwickelt. Etwa 750 *ccm* des Rohstickstoffrestes werden aus einem Behälter durch Wasserverdrängung in A eingelassen und dort abgesperrt. Dann läßt man das Gas durch B, D, E_{1-3}, G, H, I_1, I_2, K, L streichen, worauf es in der Pfeilrichtung nach D zurückkehrt. Während dieses Kreislaufs wird das Gas in dem auf etwa 400° geheizten D von den letzten Sauerstoffspuren befreit, der Stickstoff wird in einem der Gefäße E bei etwa 500° absorbiert, der Wasserstoffrest wird in H bei etwa 250° abgefangen. Sobald nach allmählicher Druckerniedrigung keine Spur von Stickstoff mehr in G sichtbar ist, läßt man das Gas in der Reihenfolge I_1, K, I_2, L, M, I_1 zirkulieren, was in der Abbildung durch Doppelpfeile bezeichnet ist. Dabei werden die kondensierbaren Edelgase in M absorbiert und fast das ganze Helium bleibt zurück. Schließlich wird das Gas in N gesammelt, wo die Spektra des Gases photographiert werden[2]); der Gasdruck in P wird durch das anschließende Manometer gemessen.

Eine mikroanalytische Methode zur Bestimmung von Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Äthylen und Acetylen beschreiben J. A. Andrejew und M. B. Neuman (Nejman)[3]). Die Genauigkeit dieses zur Untersuchung der Kohlenwasserstoffoxydation verwendeten Verfahrens beträgt für 0,3—0,4 *ccm* Gas 0,2—0,4%. P. Haas.

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe. Bei Wägungen kleiner Substanzproben sind nach R. J. Williams[4]) keine konstanten Werte zu erhalten, wenn die Taragefäße mit Bleischrot gefüllt sind. Es empfiehlt sich daher, Taragefäße zu verwenden, die etwas größer sind als die üblichen und eine Füllung von Glas- oder Aluminiumschrot enthalten. Zur Wägung schwererer Gegenstände sollen Tarafüllung und -gefäß unbedingt aus demselben Material sein.

S. I. Raspopow und D. N. Finkelstein[5]) beschreiben einen

[1]) In der Zeichnung ist es umgekehrt! — [2]) Lichtbilder im Original. — [3]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1100 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4848 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 229 (1936). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 353 (1936).

Rühr- und Heizapparat zur elektrometrischen Mikrotitration und Mikroelektrolyse. Er besteht aus einem Elektromotor (3000 bezw. 150 Umdr./min), Stativen, einer Mischvorrichtung und einem Transformator, die auf einer gemeinsamen Grundplatte angeordnet sind. Mischvorrichtung (Abb. 47): An einem aufrechtstehenden Rahmen aus Messingblech (1) ist oben und unten je ein Lager (4 und 5) befestigt, in denen sich eine Welle (2) mit dreistufiger, in der Höhe verstellbarer Riemenscheibe (3), einem Kollektor (6) und einer Scheibe (7) bewegt, auf der eine elektrische Heizplatte (10) und exzentrisch angeordnete Federklemmen (12) für ein Becherglas befestigt sind. Die Stromzuführung zu (10) erfolgt über (6) und die Bürsten (9). Im unteren Lager (5) liegen zwei Fahrradlagerkugeln, auf die sich (2) stützt. Arbeitsweise: Man befestigt das Becherglas mit der Probelösung in den Federklemmen (12) und bringt den Motor, dessen Betriebsspannung auf 12 V transformiert wird, in Gang. Thermometer, Elektroden und die anderen in das Glas eintauchenden Gegenstände dienen als Rührer. Auf diese Weise werden Flüssigkeitsvolumina von 15—50 *ccm* schon bei 100—150 Umdr./min vollkommen ausreichend durchgemischt. Es empfiehlt sich, die Becherglaswand zur Verbesserung der Rührwirkung mit Rillen oder Einstülpungen zu versehen.

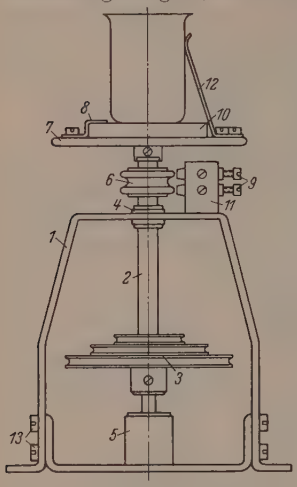


Abb. 47.

B. L. Clarke und H. W. Hermance[1]) verbessern ihren Apparat zur elektrolytischen Bestimmung kleiner Metallmengen in großem Lösungsvolumen[2]). Im neuen Apparat*) ist eine Lufthebepumpe und eine oben offene Mikroelektrolysenkammer zu einem Stück vereinigt. Der Apparat kann in ein Becherglas oder einen anderen Behälter von beliebiger Form und Größe eingesenkt werden, sofern die Flüssigkeit nur so tief ist, daß das Pumpenrohr darin Platz findet. Die Lösung wird ständig so weit gehoben, daß ihr Spiegel einige Kubikzentimeter über dem des Hauptgefäßes liegt. Sie fließt dann durch ein Behälterchen in die Elektrolysierkammer. In dieser ruht eine Platinnetzelektrode direkt auf der Mündung des Eintrittsrohres und wird durch vier Glaszinken fixiert, die in gleichen Abständen rund um die Mündung angeordnet sind. Das offene Oberende der Elektrode ist mit einer massiven Glaskugel verschlossen, so daß die Flüssigkeit durch das Netz heraustreten muß. Die gleichfalls cylindrische äußere Elektrode ist, konzentrisch über der ersten, über die vier Zinken gestreift. Die Lösung fließt durch

[1]) Mikrochemie **20**, 126 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 877 (1932); vergl. diese Ztschrft. **91**, 204 (1933). — *) 2 Zeichnungen im Original.

kleine Löcher unterhalb des oberen Randes der Kammer in den Hauptbehälter hinab. Das Waschen erfolgt durch einfaches Abstellen der Pumpe und Ausspülen der Kammer mit einem Wasserstrom, der durch eine Tülle unter der Elektrode eingeleitet wird. Die Elektrolysendauer wird durch die ständige Strömung stark vermindert. Auch das Mitreißen von Luftblasen wird vermieden. So lassen sich z. B. Kupfer, Blei und Zinn in einer Verdünnung von 1:2000000 quantitativ wiederfinden. Ein qualitativer Kupfernachweis ist noch in einer Konzentration von 1:100000000 möglich. (Tabelle im Original.)

Das zerlegbare Zentrifugenröhrchen für gravimetrische Bestimmungen von St. D. Elek[1]) ist eine Verbesserung des Zentrifugenröhrchens mit abnehmbarer Kappe von A. Friedrich[2]). Die an den Schliff des Rohroberteiles angesetzte Glaskappe trägt eine Ringnute, in die ein der Länge nach in zwei Hälften durchschnittener und daher abnehmbarer Metallreifen eingreift. In die Außenseite des Reifens ist ein Gewinde eingeschnitten, auf das von unten her eine Überwurfmutter geschraubt wird. Der obere Rand der durch einen Gummiring geschützten Glaskappe paßt in die festgeschraubte Mutter. Nach Beendigung des Zentrifugierens und Zerlegung kann die Kappe nach Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator oder Thermostaten direkt gewogen werden. (Abbildung im Original.)

Der Apparat zum Umkrystallisieren kleiner Substanzmengen von B. K. Blount[3]) enthält ein Sinterglasfilterröhrchen (Schott & Gen., Jena, G2) mit kurz abgestutztem Ablaufrohr. Am oberen Rand des Gefäßes sind zwei Glasösen angebracht. Mittels Platinhäkchen, die in die Ösen eingreifen, hängt das Filterrohr in zwei Löchern am Unterende eines Rückflußkühlers, der auf ein Erlenmeyerkölbchen von rund 3 *ccm* Inhalt aufgeschliffen ist, so daß das Filterröhrchen sich in dem Erlenmeyerkolben befindet. — Arbeitsweise: Die umkrystallisierte Substanz wird in üblicher Weise auf der Sinterplatte des Filterrohrs gesammelt und wenn nötig gewaschen; dann wird das Filter an das Kühlerende gehängt. Darauf setzt man das mit geeignetem Lösungsmittel beschickte Kölbchen an und extrahiert die auf der Sinterplatte befindliche Substanz unter gelinder Rückflußkühlung, läßt die Substanz krystallisieren und sammelt sie wie oben. Der Vorgang wird beliebig oft wiederholt. (Skizze im Original.)

Das Jenaer Glaswerk Schott & Gen.[4]) stellt die Duranglasheizgranate nach W. Schöbel[5]) jetzt aus einem Stück, mit festem Ansatzrohr von etwa 19 *mm* äußerem Durchmesser und 310 *mm* Höhe her. (Zeichnung im Original.)

Auf Anregung von Dr. F. Reuter stellt das Jenaer Glaswerk Schott & Gen.[6]) einen Heizkörper für den Mikroexsiccator nach

[1]) Mikrochemie **19**, 129 (1936). — [2]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 103; vergl. diese Ztschrft. **82**, 253 (1930). — [3]) Mikrochemie **19**, 162 (1936). — [4]) Mikrochemie **19**, 164 (1936). — [5]) Siehe H. Lieb, Mikrochemie **14**, 263 (1933 34); vergl. diese Ztschrft. **107**, 215 (1936). — [6]) Mikrochemie **21**, 131 (1936).

F. Pregl her, der den soeben erwähnten gläsernen Hohlgranaten ähnlich ist und den Regenerierungsblock für den Mikroexsiccator[1]) ersetzen soll. Er besteht aus einer Hohlgranate von 70 *mm* Länge und 35 *mm* ∅, deren Bohrung aber durchgehend 14 *mm* weit ist. Anstatt des Steigrohrs ist ein Liebigkühler angeschmolzen. (Zeichnung im Original.)

Auf Grund sorgfältiger Versuche stellen H. Lieb und A. Soltys[2]) fest, daß Absorptionsapparate zur Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach F. Pregl bei Anhydron- und Ascaritfüllung capillare Verengungen von 4—6 *mm* Länge und 0,2—0,3 *mm* ∅ haben müssen, wenn bei den ungünstigsten Klimabedingungen in europäischen Breiten (25° C, bis zu 90% Luftfeuchtigkeit) die vorgeschriebene Gewichtskonstanz (Gewichtszunahme von höchstens 0,01 *mg*/15 min) erreicht werden soll. (Tabellen im Original.)

Die Mariottesche Flasche für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl von O. G. Backeberg[3]) ist eine Weiterentwicklung des von J. Unterzaucher[4]) angegebenen Apparates. Bei der Verwendung des neuen Gerätes fällt die wiederholte Neueinstellung des „Hebelrohrs" weg. Der obere Stopfen G der Flasche*) ist dreifach durchbohrt; durch Bohrung 1 geht ein Winkelrohr H mit Hahn C für den Luftaustritt, durch Bohrung 2 der Einfülltrichter F (etwa 250 *ccm*) mit Hahn B, durch Bohrung 3 ein dickwandig-capillares, mit Schlauchansatz versehenes Einleitungsrohr A, dessen eingetauchtes Ende kegelförmig zugeschliffen ist. Durch den Kork im Tubus geht ein weites Rohrstück von etwa 8 *mm* ∅, an dem sich der Hahn D befindet; an diesen ist seinerseits ein schmales Hebelrohr E angeschmolzen. — Handhabung: D ist anfangs geschlossen, B und C sind offen. Die an die betriebsbereite Verbrennungsapparatur angeschlossenen Absorptionsröhrchen werden an A angeschaltet. Man schließt B und C, öffnet D und stellt E auf eine Geschwindigkeit von 4 *ccm* Wasser/min ein. Diese Stellung kann bei gut schließendem Kork unverändert bleiben. Nach beendeter Verbrennung wird D geschlossen, die Absorptionsröhrchen werden abgenommen, B und C geöffnet und das aufgefangene Wasser wird durch F in die Flasche zurückgegossen. Bei Nichtbenutzung bleibt C am besten offen und die Mündung von F wird mit einem Kork lose verschlossen.

P. Blanc[5]) gestaltet den Kjeldahldestillationsapparat von F. Pregl (in der Modifikation von I. K. Parnas und R. Wagner[6]) weiter um. Anstatt in den Abfall-Lauge-Behälter zu münden, steckt der Rohrast, der von einem Dreiwegehahn R des nach dem Dampfentwickler B folgenden T-Stückes abwärts führt, in einer Bohrung des oberen, doppelt

[1]) F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 75ff. (1930); 4. Aufl., S. 65, 120 (1935). — [2]) Mikrochemie **20**, 59 (1936). Siehe auch M. Boëtius, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, S. 74 (1931). — [3]) Mikrochemie **21**, 135 (1936). — [4]) Mikrochemie **18**, 312 (1935); vergl. diese Ztschrft. **110**, 291 (1937). — [5]) Bull. soc. chim. de France (5) **3**, 1019 (1936). — [6]) Biochem. Ztschrft. **125**, 253 (1921); vergl. diese Ztschrft. **69**, 72, 315 (1926). Siehe F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 122ff. (1930). — *) Zeichnung im Original.

durchbohrten Gummistopfens einer großen Woulfeschen Flasche C. Ein Röhrchen in der anderen Stopfenbohrung steht mit einer Saugpumpe in Verbindung. B hat ein Sicherheitsrohr und faßt 500 *ccm* mit einigen Tropfen sirupöser Phosphorsäure angesäuertes Wasser. Die Destillation unterscheidet sich von Pregls Vorgang erstens dadurch, daß der Destillierkolben A direkt erhitzt wird. Zweitens wird die Dampfeinleitung in C bezw. in A durch entsprechende Stellungen von R bewirkt. Drittens wird die verbrauchte Destillierlauge aus A mittels der Saugpumpe und entsprechende Stellung von R in C gesaugt. Das Auswaschen der Apparatur erfolgt ähnlich. Nach 6 Bestimmungen wird C durch Öffnen des Quetschhahnes P, der am Tubus von C angebracht ist, entleert. (Zeichnung im Original.)

Beim Mikro-Kjeldahlkölbchen von A. Soltys[1]) ist die Birne in stumpfem Winkel an den Hals angesetzt, um zu vermeiden, daß Verluste durch Verspritzen eintreten.

Eine fast verlustlose Veraschung organischen Materials mit Salpetersäure führt H. Kaunitz[2]) aus, indem er statt des gewöhnlichen Quarztiegels ein bauchiges Gefäß aus wasserhellem Quarz von 40 *mm* ⌀ mit flachem Boden verwendet. Es hat einen schief aufsteigenden Hals, dessen Mündung oberhalb einer Verengung (⌀ 15 *mm*) trichterförmig gestaltet ist (35 *mm* oberer ⌀)*). Während der höchstens 3 Stdn. dauernden Veraschung läßt man die Säure aus einem eingespannten, mit seitlich durchbohrtem oberen Stopfen und Tropfenfänger am Ablaufrohr versehenen Tropftrichter in das Veraschungsgefäß zu dem Trockenrückstand von 5—8 *g* Organsubstanz zutropfen. Es genügt meist eine Tropftrichterfüllung; Wartung ist fast unnötig. P. Haas.

Physikalische und physikochemische Mikromethoden und -apparate. E. E. Jelley[3]) beschreibt einen Gitter-Mikrospektrographen, der zur Aufnahme von Absorptionsspektren, vor allem zur Analyse von Interferenzeffekten polarisierten Lichtes, dient, z. B. bei mikrochemischen Krystallfällungen. Der untere Teil des Apparates (Zeichnung im Original) bildet das spektroskopische Okular und besteht aus einem Linsensystem samt Spalt B. Der obere Teil des Apparates (die spektrographische Kamera) enthält unter anderem ein normal zur Beugungsrichtung der D-Linien stehendes Thorpegitter E und eine Anordnung, die es gestattet, das Bild des Teilchens auf B während der Belichtung des Spektrogramms zu betrachten. Bezüglich konstruktiver Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. Die Dispersion des Apparates ist fest. Man braucht nur das Mikroskop (siehe unten) auf seiner Grundplatte so lange zu bewegen, bis das Bild von B mit einem Bleistiftstrich auf der Mattscheibe F zusammenfällt, um das Spektrum auf die richtige Stelle der photographischen Platte zu bringen. Der Apparat ist so bemessen, daß das Spektrum von $\lambda = 380$—$900\,m\mu$ auf Platten entsprechender

[1]) Mikrochemie **19**, 304 (1936). Unter der Bezeichnung „Sicherheitsaufschlußkolben" zum Musterschutz angemeldet. Hergestellt von der Firma Paul Haack, Wien IX. — [2]) Mikrochemie **20**, 104 (1936). — [3]) Phot. Journ. **74**, 514 (1934). — *) Skizze im Original.

Empfindlichkeit aufgenommen werden kann. Absorptionsspektren sehr kleiner Gegenstände werden erhalten, indem man deren entsprechend vergrößertes Bild auf B entwirft. Die Winkel zwischen den optischen Achsen zweiachsiger Krystalle für verschiedene Wellenlängen lassen sich mikrospektrographisch leicht messen. Entwirft man das Interferenzbild auf B derart, daß B durch die beiden Achsen geht, so kann man die Achsenwinkel in Luft (2 E) für alle zugänglichen Wellenlängen einschließlich des nahen Infrarots photographieren. Die benutzten Objektive können auf alle Wellenlängen geeicht werden, indem man ein Spektrogramm der einachsigen Figur einer senkrecht zur optischen Achse durchschnittenen Calcitplatte von bekannter Dicke aufnimmt.

Anwendung des Mikrospektrographen auf die Identifizierung organischer Verbindungen. Das Spektrum des von einem doppelbrechenden Krystall zwischen gekreuzten Nicols durchgelassenen Lichtes erscheint von einem oder mehreren dunklen Bändern gekreuzt. Bei einem sehr dünnen Krystallkeil sind die Bänder geneigt, bei nicht linearer Doppelbrechungsdispersion gebogen. Herstellung der Keile: Ein etwa 5×5 *mm* großes Stück eines Deckglases Nr. 2 wird mit einer Spur „Seccotine" auf einen Objektträger geklebt. Ein aus Deckglas Nr. 3 hergestellter Streifen (3×15 *mm*) wird so gelegt, daß eines der Enden auf dem angekitteten Deckglas ruht. Etwa 1 *mg* einer organischen Verbindung wird in die Nähe des anderen Endes gelegt und zum Schmelzen gebracht, so daß die Substanz unter das geneigte Deckglas dringt. Nach Erkalten kann man die Krystallisation mit einer Impfnadel anregen. Der Krystallkeil verhält sich bei den meisten Stoffen wie ein einziger Krystall. Sein Kantenwinkel soll am besten 2^0 ($\pm 0{,}2^0$) betragen. Einige organische Substanzen geben keine befriedigenden Keilkrystalle, da sie leicht Nadelrosetten bilden. Dadurch kann aber wieder die Identifizierung solcher Substanzen erleichtert werden. Bei einem mit synchroner Drehung der Nicols ausgestatteten Mikroskop wird das Stativ so gedreht, daß der Keil gegen B richtig orientiert ist; die Nicols werden synchron auf 45^0 rechts oder links von der Auslöschungsstellung gedreht. Dann wird das Spektrogramm auf panchromatischem Photomaterial aufgenommen. Die Doppelbrechungsspektrogramme verschiedener organischer Verbindungen zeigen deutliche Unterschiede. Von einer unbekannten Substanz wird zuerst der Schmelzpunkt bestimmt, dann werden Doppelbrechungsspektrogramme aufgenommen, die mit Spektrogrammen bekannter Verbindungen von etwa demselben Schmelzpunkt verglichen werden. Man kann diese Spektrogramme zur Berechnung der Doppelbrechung für Wellenlängen von 350—700 $m\mu$ benutzen, da der Keilwinkel und die Vergrößerung des Systems leicht zu messen sind. Die Dispersion der Doppelbrechung wird aus Messungen der Abstände zwischen den Bändern verschiedener Wellenlängen, wie folgt, erhalten: Durchschnittlicher Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Bändern bei Wellenlänge $\lambda_1 = d_1$, bei $\lambda_2 = d_2$; Keilwinkel $= \alpha$, Vergrößerung $= m$. Der Gangunterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bändern ist für $\lambda_1 = d_1 \operatorname{tg} \alpha/m$, für $\lambda_2 = d_2 \operatorname{tg} \alpha/m$. Demnach ist $\frac{\text{Doppelbrechung für } \lambda_2}{\text{„ „ } \lambda_1} = \frac{d_1 \lambda_2}{d_2 \lambda_1}$. Diese Anwendung des

Apparates ist z. B. bei organischen Krystallen mit sehr starker oder anomaler Dispersion der Doppelbrechung von Nutzen. (Diagramm und Spektrogramme im Original.) P. Haas.

Mikrobestimmung von Siedepunkt und Schmelzpunkt, Mikrosublimation. Im Mikrodestillationsapparat (Abb. 48) von J. W. Young[1]) wird eine nach innen gezähnte Kolonne[2]) verwendet. Die Glasdornen werden auf etwa 18 *cm* Länge eines ungefähr 24 *cm* langen Rohres A von 5 *mm* ⌀ mittels einer Nadel hergestellt. A ist unten in einem Winkel von 45° an die Mitte des wie ein Glührörchen geformten Destillierkölbchens B (Länge 5 *cm*, ⌀ des Rohres 5 *mm*) angesetzt. 5 *cm* unter der oberen Öffnung von A ist ein fast rechtwinkliges, aufwärts gewendetes Knierohr C von 3 *mm* ⌀ unter einem Winkel von ungefähr 50° angeschmolzen. Man kann den Apparat selbst herstellen. Arbeitsweise: Zur Destillation bringt man 0,2—0,5 *ccm* der Probeflüssigkeit samt einigen geglühten Asbeststückchen in B. Die Mündungen von A und B werden mit Glas- oder Korkstöpselchen verschlossen. C wird mit ein wenig befeuchtetem Filtrierpapier bewickelt. Man beginnt die Destillation mit kleingedrehtem Mikrobrenner, wobei B senkrecht steht. Sobald der erste Kondensationsring in C übergeht, wird die Flamme gesenkt und das Destillat mit einer Capillare abgezogen. Der Vorgang wird bei jeder Fraktion wiederholt; mit den Fraktionen kann man auch Schlieren- oder Siedepunktsbestimmungen ausführen. P. Haas.

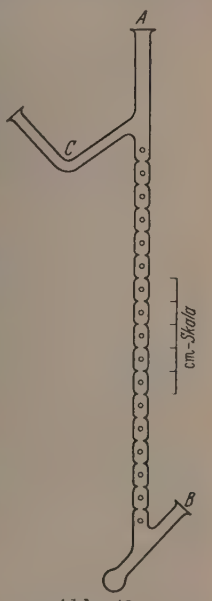


Abb. 48.

Mikro-Maßanalyse. Eine Erhöhung der Genauigkeit maßanalytischer Mikrobestimmungen wird von I. M. Korenman[3]) durch Beseitigung des Indikatorfehlers[4]) zu erreichen versucht. Mikro-Acidi- und -Alkalimetrie[5]). Die Versuche des Verfassers hatten folgende Ergebnisse: 1. Unabhängig von der Art des Indikators und von der Reihenfolge der Titration wächst der Indikatorfehler mit der Vergrößerung des Endvolumens. 2. Bei der Titration von Sauer nach Alkalisch ist der Indikatorfehler bei Methylrot negativ, bei Phenolphthalein positiv. Bei umgekehrter Reihenfolge der Titration kehren sich die Vorzeichen bei den erwähnten Indikatoren um. In gleichem Endvolumen und unter gleichen Arbeitsbedingungen müssen die Indikatorkorrekturen gleich sein, unabhängig von der Stärke der ursprüng-

[1]) Mikrochemie **21**, 133 (1936). — [2]) C. M. Cooper und E. V. Fasce, Ind. Eng. Chem. **20**, 420 (1928); vergl. diese Ztschrft. **76**, 223 (1929). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 32 (1936). — [4]) I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren, 4. Aufl., S. 110 ff., 326 ff. (1932). — [5]) Siehe auch S. K. Tschirkow, Bull. Inst. Recherch. Biol., Perm (russ.) **7**, 427 (1931); vergl. diese Ztschrft. **96**, 355 (1934).

lichen Lösung. Aus dieser Annahme ergibt sich eine Methode zur Bestimmung der Indikatorfehler (und mithin der Korrekturen), deren Theorie im Original näher erörtert ist und die zur Ausführung korrigierter Mikrotitrationen verwertet wird. Von den beiden angegebenen Verfahren führt nur das zweite, einfachere zu genauen Ergebnissen und soll daher hier beschrieben werden: Man bringt je 0,5 und 1 *ccm* einer verdünnten Säurelösung in zwei gleiche Probiergläser, verdünnt mit Wasser auf ungefähr 5 *ccm*, setzt je 2 Tropfen Indikatorlösung zu und titriert die kochende Lösung mit der Lauge bis zum Umschlag. Die abtitrierte erste Lösung dient als Vergleich bei der Titration der zweiten Lösung. Die Differenz der verbrauchten Laugenvolumina ist der Säuremenge äquivalent, die in (1 — 0,5) *ccm* der Säurelösung enthalten ist. Man kann auch andere Säure- und Verdünnungsvolumina verwenden und die Lauge mit der Säure titrieren. Das Verfahren gestattet, bei der Auswertung der Titrationsergebnisse eine unmittelbare Berechnung der Größe des Indikatorfehlers zu umgehen. Die Titration von Lauge mit Säure gibt weniger befriedigende Resultate.

Mikro-Permanganatometrie und -Jodometrie. In beiden Fällen wächst der Indikatorfehler mit Vergrößerung des Endvolumens. Er ist bei Titration mit Permanganat und Jod positiv, bei Titration mit Thiosulfat negativ. Der für die acidimetrische Titration gewonnene rechnerische Ausdruck für den Indikatorfehler behält seine Gültigkeit auch bei permanganatometrischen und jodometrischen Titrationen. Bei der Titration mit Permanganat- oder verdünnter Jod-Lösung kann man die Indikatorkorrektur auch mittels eines Wasserblindwertes von gleichem Endvolumen empirisch bestimmen. In der Mikrojodometrie erhält man genaue Resultate ohne Anbringung von Korrekturen[1]), wenn man die Probelösung mit 2—3 Tropfen 5—10%iger Jodkalium-Lösung versetzt und genügend ansäuert. Dann ist der Indikatorfehler zu vernachlässigen und demnach die zweite Titration bei geändertem Volumen überflüssig. Man kann aber auch sogar bei Verwendung einer ungenügenden Jodkalium- oder Säurekonzentration noch richtige Werte erhalten, wenn man den Indikatorfehler mittels oben erwähnter Differenztitration berücksichtigt.

Fällungsmethoden, z. B. die Silber- und Chlor-Ionen-Titration mit Kaliumchromat als Indikator, liefern nach oben erwähntem Prinzip befriedigende Ergebnisse. (Zahlreiche Tabellen und Beispiele im Original.)

P. Haas.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Klockmann. P. Haas.

Wolfram und Molybdän. Eingehende Untersuchungen über die Trennung und Bestimmung von Wolfram und Molybdän haben H. Yagoda und H. A. Fales[2]) durchgeführt. Die genaue Analyse dieser

[1]) Siehe I. M. Korenman, Mikrochemie **15**, 25 (1934); vergl. diese Ztschrft. **99**, 430 (1934). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 1494 (1936).

beiden Stoffe nebeneinander ist bekanntlich dadurch erschwert, daß beim Abtrennen von Wolframsäure Molybdän, bei der Abscheidung des Molybdäns als Sulfid dagegen Wolfram mitfällt und zudem die Ausfällung des Molybdänsulfids oft überhaupt erst nach mehrmaliger Wiederholung der Operation vollständig ist. Trotzdem bietet die Fällung mit Schwefelwasserstoff bei der großen Ähnlichkeit zwischen anderen Wolfram- und Molybdänverbindungen einstweilen die einzige Möglichkeit, beide Elemente nebeneinander zu bestimmen. Um die üblichen Schwierigkeiten und Fehler zu vermeiden, ist nach Yagoda und Fales in folgender Weise zu verfahren:

a) *Fällung des Molybdäns:* Die vollständige Ausfällung wird nach den Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes

$$Mo^{6\cdot} + 3HS' \rightleftarrows MoS_3 + 3H^{\cdot}, \text{ mithin}$$

$$Mo^{6\cdot} = \frac{[MoS_3] \cdot [H^{\cdot}]^3}{k \cdot [HS']^3}$$

durch Erniedrigung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration wie durch Erhöhung der Konzentration an Schwefelwasserstoff begünstigt. Die übliche Fällung unter erhöhtem Druck bringt aber leicht die Gefahr einer teilweisen Reduktion des Molybdäns zu nicht mehr fällbaren Oxydationsstufen mit sich. Yagoda und Fales verzichten deshalb auf diese Möglichkeit und machen statt dessen von der größeren Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes bei niederer Temperatur Gebrauch. Als Reagens dient ihnen eine im Eisbad bei 0^0 gesättigte wäßrige Lösung, die mehr als doppelt so viel Schwefelwasserstoff gelöst enthält als bei Zimmertemperatur, wodurch sich die Menge an nicht gefälltem Molybdän gemäß vorstehender Gleichung auf weniger als $^1/_8$ vermindert. Zum Ansäuern findet analysenreine Ameisensäure Verwendung. Handelt es sich um eine Bestimmung in Abwesenheit von Wolfram, so richtet man es so ein, daß das Molybdän in 10 *ccm* Wasser enthalten ist, zu denen dann 100 *ccm* des bei 0^0 gesättigten Schwefelwasserstoffwassers und einige Kubikzentimeter der konzentrierten (85—90%igen) Ameisensäure gegeben werden. Die Flüssigkeit wird auf einer Heizplatte erwärmt (wobei sich das Molybdänsulfid zusammenballt und in Form eines schweren tiefschwarzen Niederschlages absetzt), $^1/_2$ Stde. auf $40—50^0$ gehalten und filtriert. Das auf dem Filter zurückbleibende Sulfid ist mit 5%iger Ameisensäure auszuwaschen; das klare und farblose Filtrat enthält nur noch Spuren Molybdän, die völlig zu vernachlässigen sind. Ist Wolfram zugegen, so ergeben ameisensaure Lösungen keine wolframfreien Sulfidfällungen. Die Verunreinigung des Niederschlages wächst hier mit der Säurekonzentration; entsprechend werden bei abnehmendem Säuregrad (z. B. durch Formiatzusatz) wohl reinere Molybdänsulfidniederschläge in einer braunen Modifikation erhalten, die nach 1stündigem Digerieren bei $50—60^0$ nachdunkeln und filtrierbar werden, die aber leicht unvollständig bleiben. Befriedigende Ergebnisse werden erzielt, wenn die Fällung in zwei Stufen derart erfolgt, daß die Hauptmenge in schwach saurer, gepufferter Lösung, der kleine in Lösung verbliebene Rest anschließend durch stärkeres Ansäuern abgeschieden wird, wobei ein gleichzeitiger Zusatz von Weinsäure

das Mitfallen von Wolfram noch weiter hintanhält: Die 10—15 *ccm* betragende Lösung von Molybdän + Wolfram wird in einem 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 10 *ccm* 50%iger Ammoniumformiat-[1]), 10 *ccm* 30%iger Weinsäure-Lösung, 100 *ccm* des oben beschriebenen Schwefelwasserstoffwassers und 10 *ccm* 2 m-Ameisensäurelösung versetzt, wobei sich ein p_H-Wert von etwa 3,9 einstellt und die Hauptmenge des Molybdäns ausfällt. Die Mischung wird auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt, 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten, dann mit einer kleinen Menge (in etwa 10 *ccm* Wasser zerteiltem) Filterbrei und darauf zur Vervollständigung der Fällung mit 10 *ccm* 24 m-Ameisensäurelösung versetzt. Der p_H-Wert sinkt auf etwa 2,9. Man erhitzt $^1/_2$ Stde. im Wasserbad, läßt den Niederschlag absitzen und filtriert ihn dann mittels eines auf 500° vorgeglühten Gooch- oder Porzellantiegels ab. Er wird 5mal mit je 10 *ccm* Formiatpufferlösung (5 *ccm* 50%ige Ammoniumformiat- + 5 *ccm* 24 m-Ameisensäure-Lösung + 100 *ccm* Wasser) gewaschen und in dem nachfolgend beschriebenen Ofen zu Molybdäntrioxyd verglüht.

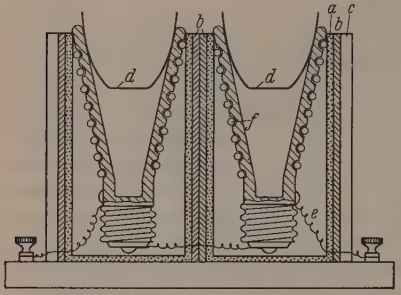


Abb. 49.

a = poröses Tongefäß, 11 *cm* hoch, innerer Durchmesser 5,5 *cm*;
b = 3 *mm* starke Schicht von dünnem Asbestpapier;
c = 5 *mm*-Schicht von starkem Asbestpapier;
d = Nickelschutztiegel;
e = Verbindungsdrähte;
f = Heizkörper von 600 Watt.

b) *Bestimmung des Molybdäns als Oxyd:* Die Umwandlung des Molybdänsulfids in Oxyd erfolgt unterhalb 600° ohne Verlust und hinreichend schnell bei Temperaturen über 500°. Zur bequemen Einhaltung dieser Grenzen empfehlen die Verfasser, die in Abb. 49 wiedergegebene, mit Laboratoriumsmitteln einfach zusammenzubauende Heizvorrichtung zu verwenden, deren Anordnung (zwei in Serie geschaltete kegelförmige Heizkörper) aus der Abbildung ohne weiteres zu erkennen ist. Es läßt sich hiermit nach $^1/_2$stündigem Anheizen eine Maximaltemperatur von 550° erzielen (Stromverbrauch 2,75 Ampère bei 120 Volt), bei Ausschaltung eines Teiles der Wicklung werden 750° erreicht und die Vorrichtung kann dann dazu dienen, auch Wolframsäure zu Wolframtrioxyd zu verglühen. Die Dauer des Glühens ist bei 150 *mg* Molybdäntrisulfid mit etwa 15—20 min anzusetzen. Nach eingehenden Versuchen kann das Glühen bei 550° aber auch eine volle Stunde fortgesetzt werden, ohne daß ein erkennbarer Gewichtsverlust auftritt.

c) *Bestimmung des Wolframs:* Das Filtrat der Molybdänfällung und die Waschwässer enthalten das Wolfram als Weinsäurekomplex zusammen mit überschüssigem Schwefelwasserstoff, Ammoniumformiat, Ameisen-

[1]) Die filtrierte 50%ige Lösung soll, mit Bromkresolpurpur gemessen, einen p_H-Wert von 6,7 ergeben.

säure und Weinsäure. Ameisensäure, Schwefelwasserstoff und ein Teil des Formiats lassen sich durch entsprechend starkes Eindampfen vertreiben. Eine ganz genaue Bestimmung des Wolframs erfordert aber auch die restlose Entfernung der Weinsäure. Die Behandlung mit oxydierenden Säuren ist nicht empfehlenswert. Zweckmäßiger ist es, die Weinsäure durch Alkoholzusatz in Form des recht schwer löslichen Ammoniumbitartrats abzuscheiden, das übrigens schon während des Eindampfens des Molybdänfiltrats auszukrystallisieren beginnt. In einem Volumen von 25 *ccm* eingedampftem Filtrat + 50 *ccm* Alkohol lösen sich nur 125 *mg*, eine Menge, die die Analysengenauigkeit nicht mehr beeinträchtigt. Die ausgefallenen Krystalle werden mit 50%igem Alkohol gewaschen. Sie können noch kleine Mengen Wolfram enthalten; es empfiehlt sich daher, das Filter mit dem Bitartrat im Platintiegel zu veraschen und mit 0,5 *g* Natriumcarbonat zu schmelzen. Der filtrierte wäßrige Auszug der Schmelze wird mit der Hauptlösung vereinigt, die Gesamtflüssigkeit sodann auf ein Volumen von etwa 15 *ccm* eingedampft, um den Alkohol zu entfernen, und zur Ausfällung der Wolframsäure mit 25 *ccm* 16 n-Salpetersäure versetzt. Nach dem Vertreiben der Ammoniumsalze werden zum Rückstand wieder 100 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Cinchoninlösung gegeben; sodann wird die Flüssigkeit noch 2 Stdn. auf einer Heizplatte erwärmt. Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wird bei 750° geglüht und als Wolframtrioxyd ausgewogen. Einige Belegzahlen für Molybdän-Wolfram-Trennungen dieser Art zeigen nicht nur für das Mischungsverhältnis 1:1 (Einwagen 50 *mg* und 170 *mg*), sondern auch z. B. bei einem 6fachen Überschuß an Wolfram (Einwage 50 + 300 *mg*) Analysenfehler von höchstens 0,8 *mg* Oxyd.

Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Molybdate, das auf einer genau definierten Reduktion durch metallisches Quecksilber und anschließender Rücktitration mit Cerisulfat beruht, haben N. H. Furman und W. M. Murray[1]) ausgearbeitet: Die zu reduzierende Molybdatlösung wird 3 n an Salzsäure gemacht und mit 25 *ccm* Quecksilber geschüttelt. Furman und Murray verwenden bei ihren Versuchen eine Schüttelmaschine, doch ist kräftiges Schütteln mit der Hand ausreichend. Es findet ein schneller Übergang des Molybdäns in die fünfwertige Stufe statt, dessen Verlauf am Auftreten der für MolybdänV typischen rötlichbraunen Farbe der Lösung zu erkennen ist. Die Reduktion ist nach 5 min beendet, worauf die Lösung vom Quecksilber auf ein Filter dekantiert wird. Quecksilber und Kalomel im Reduktionsgefäß werden noch 5mal mit je 20 *ccm* Salzsäure (1:5) gut durchgeschüttelt und die Waschflüssigkeiten jedesmal wie oben dekantiert und filtriert. Das im Schüttelgefäß zurückbleibende Quecksilber kann mit den Resten von Kalomel ohne weiteres zur nächsten Reduktion verwendet werden. Die Filtrate, die an Salzsäure etwa 2 n sind, werden mit 5—10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und gegebenenfalls noch mit 2 n-Salzsäure so weit verdünnt, daß die Molybdän-Konzentration unter 250 *mg* je 300 *ccm* Lösung liegt. Nach Zusatz von 2 Tropfen 0,025 m-Phenanthrolinlösung wird

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 58, 1689 (1936).

bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Farbumschlag titriert. Belegzahlen für die Genauigkeit: In *reiner Ammoniummolybdatlösung* werden bei einer Reihe von Bestimmungen statt 6,018 *g* die Werte 6,022, 6,010, 6,022, 6,003, 6,013, im Mittel also 6,014 *g*, in einer *Molybdän-Eisen-Mischung* statt 33,02% die Werte 33,20, 33,10, 33,09, 33,10, im Mittel also 33,12% gefunden. Für das vorstehend beschriebene Verfahren ist die Frage der Beständigkeit von MolybdänV-Lösungen von großer Bedeutung. Furman und Murray stellen fest, daß solche Lösungen über längere Zeiträume verhältnismäßig unbeständig sind, daß sie aber in 6—8 Stdn. noch keine merkliche Oxydation erleiden, so daß es möglich ist, ohne Ausschluß des Luftsauerstoffs zu arbeiten. Wichtig ist jedoch eine Säurekonzentration von über n, da die Unbeständigkeit in neutraler Lösung sehr stark zunimmt, wobei es zugleich zu einer Molybdänblauabscheidung kommen kann. Auch auf den Verlauf der Reduktion ist der Säuregrad von wesentlichem Einfluß: Während Salzsäurekonzentrationen zwischen 1,5 und 3,5 n quantitativ zur fünfwertigen Stufe führen, findet bei über 4 n-Säurekonzentration bereits eine merkliche Reduktion zu dreiwertigem Molybdän statt, die bei 9 n-Konzentration sogar quantitativ verläuft. MolybdänIII ist aber nicht luftbeständig, so daß diese Reduktionsstufe einer quantitativen Methode nicht zugrunde gelegt werden kann. Einfluß von Fremdstoffen: Arsenat und Phosphat können in Mengen bis zu 0,25 *g* je Bestimmung neben der gleichen Menge Molybdän vorhanden sein, auch Ammoniumsalze (Chlorid oder Sulfat) stören selbst in Mengen von 5 *g* die Bestimmung von 0,1 *g* Molybdän nicht, dagegen werden bei Anwesenheit von Kupfer, und zwar schon bei Bruchteilen eines Milligramms, merklich zu niedrige Werte gefunden. Die Verfasser führen diese Erscheinung auf eine Katalyse der Luftoxydation von fünfwertigem Molybdän zurück.

Die elektrometrische Titration von Molybdaten mit Silbernitrat ist wegen der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Silbermolybdats mit Schwierigkeiten in der Endpunktsermittlung verknüpft. P. Spacu[1]) arbeitet aus diesem Grunde statt in wäßriger in verdünnt-alkoholischer Lösung unter Verwendung eines Silberdrahtes als Indikatorelektrode, einer Kalomelelektrode als Vergleichselektrode, einer 0,1 m-Natriummolybdatlösung als Analyse und einer 0,2 m-Silbernitratlösung als Reagens. In rein wäßriger Lösung findet der Verfasser Fehler bis zu 3%; demgegenüber sinkt die Fehlergrenze in alkoholischem Medium auf 1%.

Die Schnelligkeit und Genauigkeit, mit der sich colorimetrische Bestimmungen im Pulfrich-Photometer durchführen lassen, haben O. Keune[2]) dazu geführt, auch für die Molybdänanalyse in Stahl- und Gußeisenproben eine derartige Arbeitsvorschrift auszuarbeiten. Dem Verfahren liegt die empfindliche, auch von anderer Seite[3]) bereits angewendete Farbreaktion mit Kaliumrhodanid und Zinnchlorür zugrunde,

[1]) Bulet. Soc. chim. Stiinte Cluj **8**, 317 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4769 (1936). — [2]) Techn. Mitt. Krupp **3**, 215 (1935). — [3]) J. Kaßler, Chem. Ztg. **51**, 953 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 124, 125 (1928).

mittels der noch Molybdängehalte von unter 0,01% im Stahl zu erfassen sind. Dabei kommt die Hauptschwierigkeit, die dieser Reaktion bei Ausführung mit Vergleichsreihen anhaftet, das schnelle Verblassen der einzelnen Stufen, durch Anwendung des Photometers in Fortfall, weil hier ja mit der Messung selbst überhaupt keine Vergleichsfärbungen angesetzt zu werden brauchen. Außerdem lassen sich die Meßbedingungen so wählen, daß der Farbton für die Dauer der Messung als praktisch konstant anzusehen ist. Arbeitsvorschrift: 1 *g* der Stahlprobe wird in Salzsäure-Phosphorsäure [1 *l* Salzsäure (D 1,12) + 65 *ccm* Phosphorsäure (25%ig)] gelöst, die Lösung wird mit einer 1 *g*-Tablette Kaliumchlorat versetzt und bis zum Verschwinden des Chlorgeruches gekocht. Es wird dann so lange Natronlauge hinzugegeben, bis ein geringer Niederschlag entsteht, der durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder in Lösung gebracht wird. Unter Umschwenken wird in einen 500 *ccm*-Kolben übergespült, in dem sich bereits 100 *ccm* heiße 16%ige Natronlauge befinden.

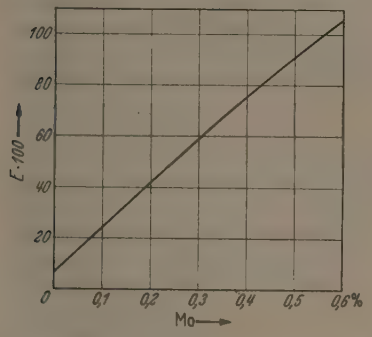


Abb. 50.

Eichkurve für Molybdängehalte von 0—0,6%. Filter S 43, Schichtdicke 50 *mm*, Einwage 0,1 *g*.

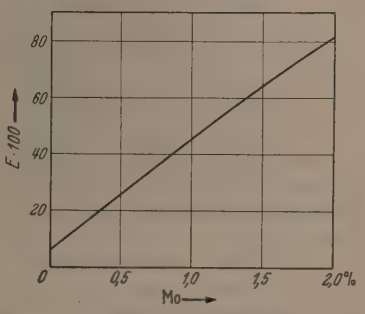


Abb. 51.

Eichkurve für Molybdängehalte von 0,6—2,0%. Filter S 43, Schichtdicke 50 *mm*, Einwage 0,02 *g*.

Die Flüssigkeit wird abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Von dem klaren Filtrat werden 2mal je 50 *ccm* entnommen und mit 10 *ccm* Kaliumrhodanidlösung (100 *g* im Liter) versetzt. Die eine dieser Lösungen wird mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt; sie bildet die Füllung für die eine Photometerküvette. Die zweite Lösung wird mit nur 25 *ccm* Wasser versetzt und mit Zinnchlorürlösung auf 100 *ccm* aufgefüllt [Zinnchlorürlösung: 6 *g* Stannochlorid in 30 *ccm* heißer Salzsäure (D 1,19) gelöst, mit 100 *ccm* Salzsäure (D 1,12) und 1 *l* Wasser verdünnt]. Man photometriert innerhalb 3 min nach Zusatz der Zinnchlorürlösung. Unter der Voraussetzung, daß mit einer genauen Einwage von 1 *g* und beim Photometrieren mit dem Filter S 43[1]) und der Schichtdicke 50 *mm* gearbeitet wird, kann der Prozentgehalt an Molybdän unmittelbar aus der Eichkurve (Abb. 50)

[1]) Es kommen nur die Filter S 53 und S 43 in Frage, von denen S 43 das günstigere ist.

abgelesen werden[1]). Diese Eichkurve umfaßt, wie ersichtlich, das Konzentrationsgebiet bis zu 0,6% Mo. Ist der Molybdängehalt höher, so kann bis zu 2% Mo die Eichkurve (Abb. 51, S. 421) Verwendung finden. In diesem Fall sind bei der Bereitung der Photometerlösung statt 50 *ccm* nur 10 *ccm* des Filtrats zu verwenden, die zuerst mit 40 *ccm* 25%iger Natronlauge auf 50 *ccm* ergänzt, dann jedoch genau wie oben bei den 50 *ccm*-Mengen beschrieben weiterbehandelt werden. Genauigkeit: 0,03% bei Molybdängehalten von 0,6—2%, 0,01% bei Molybdängehalten von 0,1—0,6%, bei Molybdängehalten unter 0,1% zumindest noch gutübereinstimmende Werte. Die Dauer einer Bestimmung beläuft sich auf nur 30—40 min, so daß das Verfahren gerade für Reihenbestimmungen geeignet erscheint.

Die bekannte Molybdänreaktion mittels Äthylxanthogenats, die von G. A. Pantschenko[2]) nach dem Prinzip einer colorimetrischen Titration durchgeführt wird, liefert auch bei Spezialstählen brauchbare Ergebnisse. Als größter Fehler wird bei den vorliegenden Analysen eine Abweichung von 3,6% erhalten; die Dauer der Bestimmung beträgt 2—2,5 Stdn. Das Eisen, durch welches die Reaktion gestört wird, ist durch Natronlauge + Natriumsuperoxyd und nachfolgende Behandlung mit konz. Ammoniak auszufällen (worüber etwas eingehendere Angaben erwünscht wären. R. Kl.).

Auf einen neuen Beitrag zur Kenntnis des Molybdänblaus, das als bisweilen absichtliches, in anderen Fällen unerwünschtes Reaktionsprodukt auch für den Analytiker ein gewisses Interesse bietet, sei an dieser Stelle wenigstens in großen Zügen eingegangen. Es soll vorausgeschickt werden, daß die von Fr. Hein, I. Burawoy und H. Schwedler[3]) durchgeführten Untersuchungen sich nur auf Molybdänblau beziehen, das durch Reduktion aus Heteropolysäuren (im wesentlichen Phosphormolybdänsäure) erhalten wird, nicht auch auf Molybdänblau aus nicht komplexer Molybdänsäure, dem nach Ansicht der Verfasser durchaus eine andere Konstitution zukommen kann. (Die hier mitgeteilten Ergebnisse bedeuten mithin auch keine Stellungnahme für oder gegen die von M. Guichard[4]) oder G. Bailhache[5]) als Mo_5O_{14} bezw. Mo_4O_{11} angegebene Zusammensetzung, da sowohl Guichards als auch Bailhaches Blau aus gewöhnlichem Molybdat hergestellt war.) Bei Molybdänblau aus Heteroverbindungen spricht nach Hein, Burawoy und Schwedler eine Reihe von Tatsachen mit hoher Wahrscheinlichkeit für die Zusammensetzung Mo_4O_{11}[6]). Den Beweis führen die Verfasser auf

[1]) Die Eichkurven Abb. 50 und 51 (S 421) werden in der Weise erhalten, daß man Stahlproben von bekanntem Molybdängehalt genau ebenso behandelt, wie dies vorher für die Analysenprobe beschrieben wurde. Keinesfalls dürfen die Vergleichsfärbungen unter Weglassung des Eisens mit Molybdän allein angesetzt werden. — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 722 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4188 (1936). — [3]) Kolloid-Ztschrft. **74**, 35 (1936). — [4]) Compt. rend. **131**, 389 (1900). — [5]) Compt. rend. **133**, 1210 (1901); vergl. auch diese Ztschrft. **84**, 211 (1931). — [6]) Im Gegensatz zu G. Denigès [Compt. rend. **184**, 687 (1927); vergl. auch diese Ztschrft. **84**, 211 (1931)], dessen Ergebnisse die Verfasser nicht für unbedingt gesichert halten.

neuartigem Wege, nämlich durch colorimetrisches Verfolgen des Reduktionsvorganges zwischen Phosphormolybdänsäure und Zinnchlorür bei quantitativer Dosierung der Reaktionspartner. Die Messungen lassen interessanterweise erkennen, daß die Molybdänblaubildung nicht etwa der zugefügten Zinnchlorürmenge proportional ist, sondern einem Gleichgewichtszustand entspricht, bei dem die ersten Zusätze sehr stark, die weiteren immer weniger wirksam sind und die Maximalbläuung erst bei beträchtlichen Zinnchlorürüberschüssen erreicht wird[1]). Jedoch ist dann diese maximale Farbtiefe der Menge reduzierter Phosphormolybdänsäure proportional, ein Beweis dafür, daß quantitative Reduktion zu einer definierten Verbindung stattgefunden hat. Auch umgekehrt führt die Einwirkung variabler Phosphormolybdänsäuremengen auf feste Quanten Zinnchlorür zu Gleichgewichten, bei denen eine Maximalbläuung ebenfalls erst durch große Überschüsse an Oxydans erzielt wird. Durch Vergleich der Bläuung völlig reduzierter Phosphormolybdänsäure und völlig oxydierter Zinnchlorürlösungen läßt sich der Reduktionsgrad des Molybdäns in der blauen Verbindung berechnen: Es entspreche beispielsweise[2]) eine 45 *mm*-Schicht einer reduzierten 0,1 m-Phosphormolybdänsäurelösung in der Farbtiefe der 11,2 *mm*-Schicht einer oxydierten gleichfalls 0,1 m-Zinnchlorürlösung, d. h. 1 *ccm* der letzteren Lösung sei farbgleich 4,02 *ccm* der ersteren. Es wirkt also offenbar je 1 Mol $SnCl_2$ auf 4 Mole MoO_3 ein, etwa nach $4\,MoO_3 + SnCl_2 \rightarrow Mo_4O_{11} + SnOCl_2$. Da das entsprechende Schichtdickenverhältnis für Mo_3O_8 15,0 *mm*, für Mo_5O_{14} 9,0 *mm* je 45 *mm* Vergleichslösung beträgt, erscheinen die aus den Meßwerten gezogenen Schlüsse hinreichend gesichert. Die Zusammensetzung Mo_4O_{11} finden die Verfasser übrigens auch auf rein chemischem Weg durch Titration mittels Permanganats bestätigt.

Zum Nachweis des Molybdäns in Mineralien und Gesteinen verfahren H. Leitmeier und F. Feigl[3]) nach der folgenden einfachen Vorschrift: Die feingepulverte Probe wird im Mikro-Porzellan- oder Platintiegel oder in der Magnesiarinne vorsichtig geglüht. Nach dem Erkalten gibt man einige Körnchen festes Kaliumxanthogenat oder einige Tropfen 10%ige Lösung des Xanthogenats und etwas Salzsäure hinzu. Bei Anwesenheit von Molybdän tritt nach spätestens 1 min eine Rotfärbung auf. Es lassen sich nach diesem Verfahren noch kleinste Molybdändisulfid-Flitterchen in Granit usw. erkennen; die Reaktion ist auch für Dünn- und Anschliffe brauchbar. Die Erfassungsgrenze wird mit 1 *mg* Wulfenit in 2 *g* Kalkstein angegeben. [Abweichungen zwischen den nach dieser Methode gefundenen und den von G. v. Hevesy und R. Hobbie[4]) mittels der Farbreaktion von E. Montignie[5]) ermittelten Molybdängehalten von Gesteinen führen die Verfasser nicht auf die angewendeten Verfahren, sondern auf verschiedenartige Mischung des Materials zurück.]

---

[1]) Bei Äquivalenz beträgt die Farbtiefe erst 68% ihres Maximalwertes. — [2]) Nach Zahlen der Originalarbeit. — [3]) Mineral.-petrogr. Mitt. **47**, 313 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1394 (1936). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **212**, 134 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 195 (1935). — [5]) Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 128 (1930); vergl. diese Ztschrft. **86**, 390 (1931).

Die Arbeit enthält noch zwei ähnlich einfache Nachweisverfahren für Blei und Kobalt, über die in anderem Zusammenhang zu berichten sein wird.

Die Reaktion zwischen Wolframaten und Oxin verläuft nach E. Otero und R. Montequi[1]) analog der Reaktion zwischen Vanadaten und Oxin, die von R. Montequi und M. Gallego[2]) bereits früher untersucht worden ist. In essigsaurer Lösung bildet sich in der Kälte ein gelber Niederschlag von Oxinwolframat, dessen Wolframgehalt sich mit dem Säuregrad ändert. In der Wärme dagegen entsteht Wolframyloxinat von der Zusammensetzung $WO_2(C_9H_6ON)_2$, das eine quantitative Bestimmung von Wolfram ermöglicht, wenn nach den Angaben von S. Halberstadt[3]) verfahren wird. Bei dieser Methode, gegen deren zu allgemeine Anwendung Otero und Montequi übrigens gewisse Bedenken äußern[4]), ist es von Wichtigkeit, daß die Analysenlösung erst nach der Zugabe des Oxins mit Essigsäure angesäuert wird. Würde man umgekehrt die Essigsäure vor dem Oxin zusetzen, so wäre mit der Bildung von Polywolframaten zu rechnen, die zu niedrige Analysenwerte bedingen. — Bezüglich der *Arbeitstechnik* empfehlen die Verfasser, abweichend von Halberstadt, den filtrierten Oxinatniederschlag 3mal mit warmem Alkohol, dann mit Äther auszuwaschen und nur durch kurzes Stehenlassen im Vakuumexsiccator zu trocknen.

Eine Trennung des Wolframs von Zinn läßt sich nach A. Jílek und A. Ryšánek[5]) mit Oxin in natriumoxalathaltiger Lösung durchführen. Die Analysenlösung, die 100 *mg* Wolfram und Zinn enthalten kann, wird mit 50 *ccm* 10%iger Oxalsäurelösung versetzt, mit Natronlauge gegen Methylrot neutralisiert, auf 250 *ccm* verdünnt und bei 60—80° mit 2 *ccm* Oxinlösung[6]) gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit neutraler Natriumoxalat-, dann mit Natriumacetatlösung, zuletzt mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Nunmehr wird er in einem Kjeldahlkolben mit konz. Schwefelsäure 15 min lang und nach Zugabe von 5 *ccm* Perhydrol weitere 20 min gekocht. Der Niederschlag soll durch diese Behandlung eine rein gelbe Farbe annehmen. Ist dies noch nicht der Fall, so ist die Operation (Perhydrolzugabe und Kochen) zu wiederholen. Zum Schluß wird der Niederschlag in überschüssiger 10%iger Natronlauge gelöst; die Lösung wird mit 50 *ccm* 10%iger Oxalsäure angesäuert, aufgekocht, von etwa ausfallender Zinnsäure durch Filtrieren befreit, mit Natronlauge genau neutralisiert und wie oben nochmals mit Oxin gefällt. Der Niederschlag ist in Gegenwart von Oxalsäure zu verglühen. Zinn kann im Filtrat auf die übliche Weise bestimmt werden.

R. Klockmann.

---

[1]) An. Soc. Españ. Fis. Quim. **33**, 132 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4600 (1936). — [2]) An. Soc. Españ. Fis. Quim. **32**, 134 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 360 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **92**, 86 (1936). — [4]) Bei Ammoniumwolframatlösungen wurden beispielsweise Minderwerte beobachtet. — [5]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **8**, 246 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 670 (1937). — [6]) Durch Auflösen von 20 *g* Oxin in etwa 50 *ccm* Essigsäure herzustellen.

Die Konzentration der Elemente Molybdän, Nickel und Vanadin im Meerwasser bestimmen Th. Ernst und H. Hörman[1]) auf spektrographischem Wege. Über die hier angeschnittenen Einzelfragen hinaus interessiert ganz allgemein die Technik solcher spektrographischer Bestimmungen, bei denen es sich größenordnungsmäßig um Konzentrationen von Zehntel-γ im Liter handelt. Die Verfasser arbeiten mit einer Trägersubstanz, die als Lösung den Wasserproben zugesetzt und dann in geeigneter Form ausgefällt wird, derart, daß gleichzeitig auch das zu bestimmende Element mit zur Abscheidung kommt. Von ihrer sonstigen — chemischen wie spektralen — Eignung abgesehen, ist vor allem der Reinheitsgrad dieser Zusatzsubstanz bei der Auswahl von Bedeutung. — Im vorliegenden Fall erweist sich z. B. Ferriammoniumsulfat als günstig. Es wird den Wasserproben in Mengen von etwa 85 *mg* (= 10 *mg* Fe) je Liter zugesetzt und zur Bestimmung von Vanadin und Molybdän als Hydroxyd, zur Bestimmung des Nickels als Ferrosulfid ausgefällt. Beide Fällungsformen lassen sich in Ferrioxyd überführen, das als solches nunmehr der spektrographischen Prüfung auf die gesuchten Elemente unterzogen werden kann. Einige weitere Einzelheiten, darunter auch die Angabe der für Vanadin, Nickel und Molybdän besonders geeigneten Spektrallinien, enthält die Originalarbeit. R. Klockmann.

Mikrochemie. Gewichtsanalyse. Die gravimetrische Mikrobestimmung des Kaliums (Größenordnung 0,5 *mg*) in Gegenwart größerer Natriummengen wird von P. Wenger, Ch. Cimerman und C. J. Rzymowska[2]) bearbeitet. Behelfe: Mikrobürette; genaue 2 *ccm*-Pipette; in 0,01 *ccm* geteilte Capillarpipette. Zur Abschätzung sehr kleiner Reagenzienmengen dienen selbsthergestellte Capillarmikropipetten. Heizplatte*): Über einem kleinen, mit einer Asbestplatte bedeckten Sandbad ist ein umgestülpter Trichter befestigt. Durch Verstellen seiner Höhe läßt sich die Temperatur der Platte auf 1—2° genau regeln. Im Trichterrohr steckt ein Thermometer, dessen durch einen Mikrobecher geschützte Kugel auf der Platte aufliegt. Mikrofilterstäbchen aus Berliner Porzellan oder Jenaer Glas (Schott & Gen.). Von den letzteren ist für die mikrogravimetrische Methode eine Form mit sehr kleiner Tulpe und einem Rohr von weniger als 1 *mm* ∅ vorzuziehen**). Zum Hinausdrücken der Flüssigkeit aus dem Rohr dient ein Schlauch mit wattegefülltem Glasmundstück*). Wasserbad, gegebenenfalls nach W. Reich-Rohrwig[3]). Als Stütze für die Mikrobecher dient ein Fläschchen*), das in halber Höhe der Innenwand 3 Dornen trägt.

1. Die mikrogravimetrische Kaliumbestimmung als Chloroplatinat ist eine Modifikation der Mikromethode von F. Emich[4]). a) Bestimmung des Kaliums allein. 2 *ccm* Kaliumchloridlösung

[1]) Nachrichten Ges. Wissensch. Göttingen N. F. **1**, 205 (1936). — [2]) Mikrochemie **20**, 1 (1936). — [3]) Mikrochemie **12**, 189 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 160 (1933). — [4]) Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 129 (1931); R. Fresenius, diese Ztschrft. **15**, 224 (1876); **16**, 63 (1877); **21**, 234 (1882). — *) Skizze im Original. — **) „C" in der Skizze im Original.

werden in einen Jenaer Mikrobecher von 52 *mm* Höhe und 17 *mm* lichter Weite gebracht, auf dem kochenden Wasserbad stark eingeengt und nach dem Erkalten mit der doppelten der theoretisch erforderlichen Menge an 10%iger Platinchlorwasserstoffsäure-Lösung versetzt. Man dampft nun bei höchstens 75—80° auf der Heizplatte fast zur Trockne ab, nimmt nach dem Erkalten mit 0,5 *ccm* absolutem Alkohol auf, filtriert mit dem Filterstäbchen unter schwachem Saugen mit der Pumpe, wäscht mit $3 \times 0{,}5$ *ccm* absolutem Alkohol aus und bringt Becher samt Stäbchen auf 5 min in den auf 160° erhitzten, von Luft durchströmten Trockenapparat von A. Benedetti-Pichler[1]). Nach dem Erkalten wird der Becher abgewischt, 15 min auf dem Nickelblock neben der Waage, 5 min auf der Waagschale liegen gelassen und sofort gewogen. Die höchste absolute Abweichung von der Theorie beträgt 0,002 *mg*. b) Kaliumbestimmung in Gegenwart von Natrium. Man geht von 2 *ccm* einer Lösung aus, die 0,5 *mg* Kalium als Chlorid und wechselnde Mengen Natriumchlorid enthält; die Arbeitsweise unterscheidet sich von a) nur in folgendem: Man nimmt mit 1 *ccm* Alkohol auf und wäscht mit Anteilen von je 0,5 *ccm* Alkohol bis zur vollkommenen Entfernung des Platinchlorwasserstoffsäure- und Natriumchloroplatinat-Überschusses aus. Dazu genügen meist 5 *ccm* Alkohol. Liegen 4—5 *mg* Salze vor, so werden die Waschalkoholmengen ein wenig erhöht. Man benutzt zur Berechnung den empirischen Faktor 0,1603. Absoluter Alkohol kann verwendet werden, wenn das Verhältnis K:Na den Wert 1:4 nicht überschreitet. Sonst empfiehlt es sich, 90—95%igen Alkohol zu benutzen. Man erhält noch bei einem Verhältnis von K:Na = 1:10 exakte Werte für das Kalium.

2. Es wird versucht, die Methode von G. F. Smith und J. L. Gring[2]) der Emichschen Mikrotechnik anzupassen, wobei sich folgende Arbeitsweise ergibt: Eine Probe wie unter 1 b) wird in einem Mikrobecher mit doppelt so viel Perchlorsäure (D 1,67) versetzt, als zur Umwandlung der vorhandenen Chloride in Perchlorate erforderlich ist. Man dampft dann auf der Heizplatte bei 110—120° zur Trockne ein. Nachher wird die Temperatur der Platte gesteigert und der Becher waagerecht gelegt. Schließlich erhitzt man über einer Gasflamme, nimmt den Rückstand nach dem Erkalten mit einigen Tropfen destilliertem Wasser auf, dampft zur Trockne ein und erhitzt nochmals über einer Flamme. Man behandelt den erkalteten Rückstand mit so vielen Tropfen destillierten Wassers, als gerade zur Lösung ausreichen, setzt die doppelte bis dreifache der zur Fällung des Kaliums theoretisch erforderlichen Menge an 10%iger Platinchlorwasserstoffsäure-Lösung zu und verfährt weiter sinngemäß wie bei 1 a). Man wäscht zuerst mit $8 \times 0{,}5$ *ccm* 95%igem, dann mit $2 \times 0{,}5$ *ccm* absolutem Alkohol*), erhitzt 5 min bei 120—130° im Trockenschrank, dann 15 min im elektrischen Ofen bei 345—350° und wägt den abgewischten Becher. Der Umrechnungsfaktor ist 0,1603. Die Resultate sind noch bei einem Verhältnis von 1 K:50 Na

[1]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 6; vergl. diese Ztschrft. **107**, 285 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3957 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 287 (1934). — *) Oder mit $10 \times 0{,}5$ *ccm* 95%igem Alkohol.

sehr befriedigend. Siehe ferner unter „Nachweis und Bestimmung anorganischer Bestandteile des Menschen- und Tierorganismus".

P. Haas.

Mikrochemie. Maßanalyse. Über Bildung von Wasserstoffperoxyd im Silberreduktor und eine mikroanalytische Eisenbestimmungsmethode berichten Ch. F. Fryling und F. V. Tooley[1]). Eine Mikromodifikation der Methode von G. H. Walden jun., L. P. Hammett und S. M. Edmonds[2]) eignet sich am besten zu einer genauen und raschen Eisenbestimmungsmethode in kleinen Proben mit weniger als 1% Fe_2O_3, entsprechend Mengen von etwa 1,5 *mg* Fe. Dabei wird EisenIII durch Silber zu EisenII reduziert und dieses mit Cerisulfatlösung titriert. Den Fehler, der bei der ursprünglichen Methode durch Wasserstoffperoxydbildung im Silberreduktor (siehe unten) entsteht und der durch eine Korrektur berücksichtigt wird, verringern Fryling und Tooley dadurch, daß sie die Reduktion im Wasserstoffstrom ausführen; ferner bringen sie eine Indikatorkorrektur an. Was die Einzelheiten der Bestimmung dieser Korrektur anbelangt, kann auf das Original verwiesen werden, da der Indikatorfehler unter den Versuchsbedingungen fast zum Verschwinden gebracht wird. Die Reduktorkorrektur ist zum Titer der reduzierten Probelösung hinzuzurechnen und wird mit Ferrosalzlösungen, die verschiedene Wasserstoffperoxydzusätze enthalten, nach jeder Eisenbestimmung ermittelt (vergl. hierzu das Original). Sie wird durch das Arbeiten im eben erwähnten Apparat auf rund 0,015 *ccm* herabgedrückt und ist um so größer, je langsamer die Lösung durch das Silber strömt. Nach einigen Bestimmungen pflegt der Korrekturwert zu steigen, auch wenn man in Wasserstoffatmosphäre arbeitet; er fällt aber wieder nach Waschen des Silbers mit verdünntem Ammoniak.

Reagenzien: 1. Etwa 0,01 n-Cerisulfatlösung: Wasserfreies Cerisulfat (Menge nicht angegeben) wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und auf obige Normalität verdünnt. 2. 0,1 n-Ferriammoniumsulfatlösung: Chemisch reines, krystallisiertes Ferriammoniumsulfat (Menge nicht angegeben) und 112 *ccm* konz. Schwefelsäure werden zu 10 *l* 0,1 n-Ferriammoniumsulfatlösung verdünnt. Diese wird gravimetrisch gestellt und auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt. 3. Ferroammoniumsulfatlösungen werden nach Bedarf hergestellt. 4. Der o-Phenanthrolin-Ferrosalzkomplex nach G. H. Walden jun., L. P. Hammett und R. P. Chapman[3]) wird hergestellt und auf genau 0,0005 *m* verdünnt. 5. Wasserstoff: Dieser wird aus einer Bombe entnommen und dadurch gereinigt, daß er durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung strömt. Apparatur: 5 *ccm*-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 826 (1936). — [2]) Vanadin: Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 57 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 368 (1935); Eisen: Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 350 (1934); siehe hierzu R. Lang, diese Ztschrft. **97**, 398 (1934); Vanadin: Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1092 (1934); vergl. diese Ztschrft. **99**, 428 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 204 (1934).

Mikrobürette [für (1)]; blaue Tageslichtlampe. Der Reduktor nach G. H. Walden jun., L. P. Hammett und S. M. Edmonds[1]) ist mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den je ein Einlaß- und ein Ableitungsrohr für Wasserstoff und das Ableitungsrohr vom Wasserstoffsättiger hindurchgehen (Abb. 52). Der Sättiger besteht aus einem Glasrohr von 28 *mm* ∅, 22 *cm* Länge und etwas mehr als 60 *ccm* Fassungsraum. Der Oberteil des Sättigers trägt je ein angeschmolzenes Ein- und Ableitungsrohr für Wasserstoff (A und D) und ein eingeschmolzenes Einlaufrohr B für wasserstoffgesättigte n-Salzsäure, die in einer 10 *l*-Standflasche aufbewahrt wird. Die Probe wird durch die Tulpe C der in $^1/_4$ der Höhe des Sättigers seitlich angesetzten, gebogenen Capillare eingefüllt. Die ausgezogenen Mündungen des Ableitungsrohres von Sättiger und B sind gegen die Gefäßwände hin gebogen, um Spritzen zu vermeiden. Die Flußsäure (siehe unten) wird in Platintiegeln auf einer Heizplatte abgedampft, die aus einem 3 *mm* dicken Messingblech (etwa 30 × 30 *cm*) besteht. Ein Thermometer steht in einem kleinen Messingblock auf der Platte. Titerstellungen: (2) wird gravimetrisch mit a) Ammoniak, b) Kupferron gestellt. (1) wird nach dem geringfügig modifizierten Verfahren von Walden, Hammett und Chapman (a. a. O.) gestellt unter Verwendung von Natriumoxalat (Bureau of Standards) und (3). (Einzelheiten sind im Original nachzulesen.)

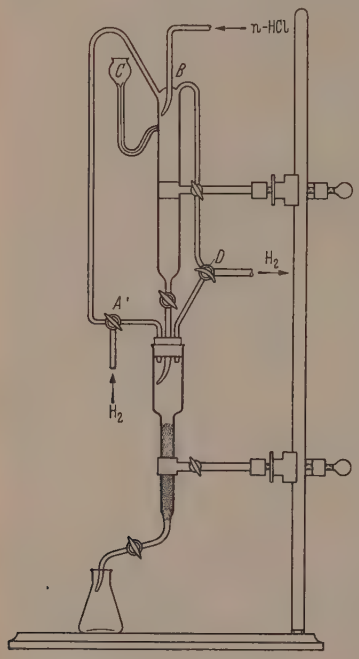


Abb. 52.

Analyse der gestellten Ferriammoniumsulfatlösung. 25 *ccm* (2) werden genau zum Liter aufgefüllt. Reduktor und Sättiger werden gründlich mit Wasserstoff durchgespült; dann wird ein Blindversuch mit 80 *ccm* n-Salzsäure ausgeführt. Ferner pipettiert man 10 *ccm* der verdünnten Lösung (2) in den Sättiger, fügt 20 *ccm* n-Salzsäure in Anteilen hinzu und verdrängt den Luftsauerstoff, indem man die Hähne so stellt, daß Wasserstoff in den Reduktor tritt und 8 min lang durch die Probe streicht. Dann dreht man Hahn A so, daß der Wasserstoff in den Sättiger oben eintritt und der Druck in beiden Gefäßen sich ausgleicht. Die Probe fließt im Tempo von 2—3 Tropfen/Sek. durch den Reduktor und wird in einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben aufgefangen. Nun läßt man 80 *ccm*

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 398 (1934).

mit Wasserstoff gesättigte n-Salzsäure in Anteilen durch B ein. Vor der Titration mit (1) setzt man der Probe 2—3 *ccm* (4) zu. Während der Titration läßt man die Blindprobe für die Reduktorkorrektur durch den Apparat fließen.

Analyse von Glassand Nr. 81 [Bureau of Standards[1])]: Eine Probe von 25 *g* wird in einem Achatmörser so fein zerrieben, daß sie durch ein 96 Maschen-Beuteltuch hindurchgeht, über Nacht bei 105° getrocknet und 2—3 Stdn. in einer 225 *ccm*-Flasche in der Maschine geschüttelt. Dann werden sechs Proben von je genau 2 *g* in sorgfältig gereinigte 30 *ccm*-Platintiegel eingewogen. Nach Entfernung der Kieselsäure als Siliciumtetrafluorid (Einzelheiten siehe im Original) und Erkalten werden die schwefelsäurehaltigen Endlösungen mit heißem Wasser aufgenommen und durch Whatmanpapier Nr. 42 filtriert. Nach dem Waschen wird jedes Filtrierpapier in dem zu ihm gehörigen Tiegel getrocknet und verascht. Die Rückstände werden mit je 0,2 *g* Soda geschmolzen, die Schmelze erkalten gelassen und in Mindestmengen heißer Schwefelsäure (1:5) gelöst. Man filtriert durch Whatmanpapier Nr. 42, unter Nachwaschen, zu den Hauptmengen der Lösungen. Die vereinigten Filtrate werden mit je 25 *ccm* n-Salzsäure und einigen Tropfen Bromwasser versetzt, auf je ungefähr 10 *ccm* eingeengt und in den Sättiger eingelassen. Darauf geht man so vor, wie es im vorstehenden Absatz beschrieben worden ist. Eine Korrektur für den Eisengehalt der Reagenzien wird erhalten, indem man zwei Proben von je zehn Filtrierpapieren verascht und sie mit den fünffachen der oben benutzten Reagenzienmengen in der soeben beschriebenen Weise behandelt. Man läßt die Flüssigkeiten durch den Reduktor laufen und dividiert ihre endgültigen korrigierten Titrationswerte durch 5. Diese „Reagenzienkorrektur" wird neben der Indikatorkorrektur von den Titrierwerten des Glassandes abgezogen. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmen mit den nach dem gewichtsanalytischen Verfahren des Bureau of Standards gewonnenen gut überein. In der Praxis läßt sich das Verfahren ohne wesentliche Einbuße an Genauigkeit verkürzen, indem man eine Veraschung wegläßt. (Tabellen und Diagramme im Original.)

Die Mikrobestimmung von Antimon, Arsen, Jodiden und Rhodaniden durch direkte Titration mit Kaliumjodat von I. M. Korenman und Z. A. Anbroch[2]) ist eine mikrochemische Umgestaltung der Methode von L. W. Andrews[3]). Reagenzien: 1. 0,01 n-Kaliumjodatlösung. 2. Konzentrierte Salzsäure. 3. Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. I. Mikrobestimmung von Antimon. Man bringt 10 *ccm* der antimonhaltigen Lösung in ein Fläschchen mit Schliffstopfen, gibt je 5 *ccm* (2) und (3) hinzu und titriert mit (1) aus einer Mikrobürette unter Umschütteln. Die Chloroformschicht färbt sich zunächst violett. Nach weiterer Zugabe von (1) und kräftigem Schütteln geht die

[1]) Sehr genau bekannter Eisenoxydgehalt. — [2]) Mikrochemie **21**, 60 (1936). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 756 (1903); vergl. diese Ztschrft. **48**, 295 (1909). G. S. Jamieson, Ind. Eng. Chem. **3**, 250 (1911); vergl. diese Ztschrft. **57**, 564 (1918); Ind. Eng. Chem. **10**, 290 (1918).

Färbung der Chloroformschicht zurück und verschwindet schließlich ganz, da das zuerst ausgeschiedene Jod durch das weiterhin zugesetzte Jodat zu Chlorjod oxydiert wird. 1 *ccm* (1) entspricht 0,6088 *mg* Sb. Die Werte unterscheiden sich von den jodometrisch nach A. Brukl[1]) ermittelten höchstens um 2%. Ist die Salzsäurekonzentration höher als den angegebenen Versuchsbedingungen entspricht, so erhält man viel zu niedrige Werte, desgleichen bei den nachfolgenden Mikrotitrationen von Arsen, Jodid und Rhodanid. Einen absichtlichen Zusatz des katalytisch wirkenden Chlorjods kann man dadurch bewirken, daß man bei Reihenversuchen einen Rest der austitrierten Lösung von der vorhergehenden Bestimmung im Titriergefäß zurückläßt. II. Die Mikrobestimmung von ArsenIII in stark salzsaurem Medium verläuft fast genau so wie (I), mit dem Unterschied, daß 3—5 *ccm* (3) zugesetzt werden und daß mit 0,01—0,001 n-Jodatlösung titriert wird. 1 *ccm* 0,01 n-Kaliumjodatlösung entspricht 0,3748 *mg* As (0,4948 *mg* As_2O_3). Die Resultate differieren von den nach F. Pilch[2]) auf mikrojodometrischem Wege erhaltenen um höchstens 5,7%. III. Die Mikrobestimmung von Jodiden wird wie (II) ausgeführt (die Jodatlösung ist 0,01 n). 1 *ccm* (1) entspricht 0,6346 *mg* $J' = 0{,}83015$ *mg* KJ. Die Methode zeigt gegenüber der Bestimmung nach I. M. Kolthoff[3]) [in der Mikromodifikation von I. M. Korenman[4])] meist Unterschiede von weniger als 2%. Diese Jodbestimmung ist auch in Gegenwart von Chlor- und Brom-Ionen ausführbar. IV. Die Mikrobestimmung von Rhodaniden erfolgt nach L. W. Andrews (a. a. O.). Die Ausführung erfolgt wie bei (II), nur setzt man 10 *ccm* (2) zu. 1 *ccm* (1) entspricht 0,09678 *mg* $CNS' = 0{,}12684$ *mg* NH_4CNS. Ein Vergleich mit der jodometrischen Bestimmung nach E. Rupp und A. Schied[5]) ergibt eine Differenz von meist weniger als 1,5%. (Tabellen im Original.)

Zur volumetrischen Mikrobestimmung fällt A. Bolliger[6]) das Calcium mit einem bekannten Überschuß an Lithiumpikrolonatlösung als Pikrolonat und titriert das unverbrauchte Lithiumsalz mit Methylenblaulösung.

Auf dem gleichen Prinzip beruht die volumetrische Mikrobestimmung des Magnesiums von demselben Verfasser[7]). Die Fällung mit der Lithiumpikrolonatlösung erfolgt unter Erhitzen und Abdampfen. Reagenzien: 1. 0,05 n-Lithiumpikrolonatlösung: 6,6 *g* Pikrolonsäure werden in 500 *ccm* 0,05 n-Lithiumcarbonatlösung gelöst. Die Flüssigkeit

---

[1]) Mikrochemie **1**, 54 (1923). — [2]) Monatsh. f. Chem. **32**, 21 (1911); Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien; vergl. diese Ztschrft. **50**, 502 (1911). Siehe auch I. Bang, Biochem. Ztschrft. **161**, 195 (1925); vergl. diese Ztschrft. **68**, 126 (1926). — [3]) Die Maßanalyse, II, S. 437 (1928). — [4]) Mikrochemie **14**, 181 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. **99**, 199, 311 (1934). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2191 (1902); vergl. diese Ztschrft. **42**, 413 (1913). — [6]) Austral. Journ. of exp. Biol. and med. Sci. **13**, 75 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4947 (1936). Journ. Proc. Roy. Soc. of New South Wales **68**, 197 (1935); vergl. diese Ztschrft. **111**, 124 (1937); Journ. Proc. Roy Soc. of New South Wales **67**, 240 (1933); vergl. diese Ztschrft. **105**, 45 (1936). — [7]) Journ. Proc. Roy. Soc. of New South Wales **69**, 68 (1935).

muß neutral oder schwach sauer sein, wird nach Stehen über Nacht filtriert und gegen Methylenblau eingestellt. 2. 0,01 n-Methylenblaulösung, nach A. Bolliger bereitet und gegen eine Pikrinsäurelösung von bekanntem Titer eingestellt[1]). 3. Chloroform. 4. Calciumcarbonat. 5. Pyridin.

Ausführung. Die Probelösung soll neutral oder schwach sauer und ihr Alkaligehalt nicht höher als 0,5 n sein, wenn Natriumsalze vorliegen. Herrschen aber im Alkalisalzgemisch die Pikrolonate von Kalium und Ammonium vor, so treten schon unter der Konzentration von 0,5 n Schwierigkeiten auf. Barium, Strontium und Schwermetalle sollen abwesend sein.

A. Calcium ist nicht zugegen oder Calcium und Magnesium werden zusammen gefällt. a) Die Konzentration der vorhandenen Alkalisalze liegt unter 0,01 n: Eine gemessene Menge der Probelösung wird samt einem bekannten Überschuß an (1) in ein Probier- oder Zentrifugenglas mit Zehntel-*ccm*-Teilung gebracht und dieses in ein kochendes Wasserbad gesetzt. Sobald sich die Fällung ringförmig abscheidet, wird sie mit einem Glasstab in die Flüssigkeit hinuntergeschoben und einige Sekunden kräftig verrührt, was mehrmals wiederholt wird. Wenn die Magnesium-Konzentration tief unter 0,01 n liegt, wird so lange erhitzt, bis in der heißen Flüssigkeit ein deutlicher Niederschlag bestehen bleibt. Zusammenhängende Beläge sind wie oben zu verteilen. Dann läßt man unter gelegentlichem Rühren erkalten, bringt mit wenig Wasser auf ein bestimmtes Volumen und läßt wenigstens 3 Stdn. im Eiskasten stehen. Nach Filtrieren wird ein aliquoter Teil des Filtrats in einen Scheidetrichter gebracht, der (3) und etwas (4) enthält. Die Titration der Pikrolonsäure im Filtrat ist dieselbe, die A. Bolliger für organische Pikrolonate[2]) und für Calcium-Pikrolonat[3]) beschrieben hat. Die Bestimmung kann auch wie unter b) oder durch Ermittlung der im gefällten Magnesium-Pikrolonat enthaltenen Pikrolonsäure erfolgen. Im letzten Fall wird der auf einem Sinterglasfilterröhrchen gesammelte Niederschlag einigemal mit kleinen Anteilen Wasser gewaschen. Dann wird die Fällung in wenig heißem Pyridin gelöst und die Flüssigkeit mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült, der (3) enthält. Die Titration mit Methylenblaulösung ist dieselbe wie beim Pikrolonat-Überschuß. b) Die Konzentration der Alkalisalze liegt zwischen 0,01 n und 0,1 n. Man dampft die Probe zusammen mit einem bekannten Lithiumpikrolonat-Überschuß in einem kurzen, weiten Reagensglas ein, erzeugt die Fällung wie unter a) und engt ein, bis eine schwere Fällung in der heißen Flüssigkeit bestehen bleibt. (Vor der blaßgelben, klumpigen Magnesium-Pikrolonatfällung kann eine dunkelgelbe, krystallische Alkalipikrolonatfällung auftreten.) Nach Stehen im Eiskasten gießt man die Mischung unter Nachspülen der Niederschlagsreste mit möglichst wenig Wasser in einen Scheidetrichter um, der trockenes Chloroform

[1]) Journ. Proc. Roy. Soc. of New South Wales **67**, 240 (1933). — [2]) Journ. Proc. Roy. Soc. of New South Wales **68**, 197 (1935). — [3]) Austral. Journ. of exp. Biol. and med. Sci. **13**, 75 (1935).

enthält und titriert mit (2) aus einer Mikrobürette unter kräftigem Schütteln nach jedem Zusatz. Nach Auftreten eines grünlichblauen Tones in der wäßrigen Schicht wird die Titration unterbrochen; das Chloroform entfernt, die wäßrige Schicht samt darin suspendiertem Magnesium-Pikrolonat abgesaugt und die Titration im Gesamtfiltrat oder in einem aliquoten Teil davon mit 0,01 n- oder 0,001 n-Methylenblaulösung beendet. c) Die Konzentration der Alkalisalze ist höher als 0,1 n: Der Inhalt des Fällungsprobierglases wird möglichst vollständig auf ein kleines Filter gegossen, das in einer Nutsche liegt; die Mischung soll die Nutschenwände nicht berühren. Die Fällung wird mitsamt dem Filter in den mit trockenem Chloroform beschickten Scheidetrichter gebracht. Man titriert wie unter b) mit (2) bis zum vorläufigen Endpunkt und vereinigt das erhaltene Filtrat mit dem ersten Filtrat für die Endtitration.

B. Calcium und Magnesium werden in derselben Probe gesondert bestimmt. Lithiumpikrolonat wird in deutlichem, aber im Verhältnis zum vorhandenen Calcium geringem Überschuß zugesetzt. Nachdem das Gemisch wenigstens 5 Stdn. im Eiskasten gestanden hat, wird die entstandene Fällung (Calciumpikrolonat) abfiltriert. Sofort danach wird ein aliquoter Teil des Filtrats mit (3) ausgeschüttelt und titriert. Der Rest des Filtrats wird zur Magnesiumbestimmung benutzt, nachdem man ihn mit weiterem Reagens (1) versetzt hat. Das Calciumpikrolonat wird mit möglichst wenig Wasser gewaschen und das Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt. Dann löst man die Fällung auf dem Filter mit kleinen Anteilen von heißem Pyridin und titriert diese mit Wasser verdünnte Lösung mit (2).

Der Fehler beträgt bei Magnesium-Salzlösungen (0,2—1,0 *mg* Mg) mit Alkalizusatz unter 0,01 n 2%. Bei Methode A, b tritt ein konstanter Minusfehler von höchstens 4% auf. Bei Alkalisalzmengen von mehr als 0,1 n beträgt der Fehler nicht über 6%.

Die Mikrobestimmung des Fluors von W. D. Armstrong[1]) ist eine Verbesserung früherer Methoden dieses Verfassers[2]) sowie derjenigen von H. H. Willard und O. B. Winter[3]) und von W. M. Hoskins und C. A. Ferris[4]). Das Verfahren besteht aus einer Destillation des Fluors als Kieselfluorwasserstoffsäure aus perchlorsäurehaltiger Lösung und einer nachfolgenden Titration mit Thoriumnitratlösung. Enthält die Probe weniger als 5 γ Fluor, so muß man Natriumperchlorat in den Destillierkolben geben, um die Störung der Titration durch überdestillierende Perchlorsäure herabzusetzen. Reagenzien. 1. Natriumfluorid-Stammlösung mit 1 *mg* F/*ccm*, aus der man Lösungen mit 1, 2, 5 und 10 γ F/*ccm* bereitet, 2. Natriumperchlorat. Man neutralisiert 60%ige Perchlorsäure mit starker Natronlauge, dampft die

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 384 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 1741 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 301 (1934); Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 315 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 58 (1934). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 7 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 213 (1934). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 6 (1936).

Lösung ab, bis sie bei 140° siedet, sammelt die beim Abkühlen entstehenden Krystalle und trocknet sie bei 110°. 3. Silberperchloratlösung. In der Dunkelkammer versetzt man 40,3 *g* 60%ige Perchlorsäure mit einem geringen Überschuß an frisch bereitetem Silberoxyd, filtriert, verdünnt die Lösung auf 250 *ccm* und bewahrt sie in dunkler Flasche auf. 4. Puffer nach Hoskins und Ferris. Man neutralisiert 50 *ccm* 4 m-Monochloressigsäure mit Natronlauge gegen Phenolphthalein, setzt 50 *ccm* 4 m-Monochloressigsäure zu und verdünnt auf 200 *ccm*. 5. Über Ätzkali redestilliertes Wasser. 6. Mit Säure gewaschener, geglühter Quarz. 7. 60%ige Perchlorsäure. 8. 0,05%ige wäßrige Natriumalizarinsulfonat-Lösung. 9. Etwa 0,03 n-Salzsäure. 10. 0,0004 n-Thoriumnitratlösung (1 *ccm* = 7,3 γ F). Apparatur. Als Titriergefäße werden cylindrische, gleich große Präparatengläser von etwa 4,5 × 1,4 *cm* Größe verwendet. Die Destillation der Flußsäure erfolgt im Apparat von Willard und Winter. Es empfiehlt sich, (5) frisch gekocht und warm in den Tropftrichter zu bringen.

Ausführung: Man gibt in den 50 *ccm*-Destillierkolben die Probe, 3 Glasperlen, 0,1 *g* (6), 10 *ccm* Wasser, 5 *ccm* (7) und, wenn die Probe unter 5 γ F enthält, 6 *g* (2). Man erwärmt auf 140° und sammelt 150 *ccm* Destillat, wobei man es durch gelegentlichen Zusatz verdünnter Natronlauge auf gerade noch phenolphthaleinalkalischer Reaktion erhält, engt es nachher bei alkalischer Reaktion auf kleines Volumen ein, kühlt ab und gibt Salzsäure hinzu, bis der Umschlag zur sauren Reaktion eben noch überschritten wird. Enthält die Probe über 5 γ Fluor, so verdünnt man die Lösung in einem Meßkolben auf 10 *ccm*; enthält die Probe weniger als 5 γ Fluor, so engt man das Destillat auf 5 *ccm* ein. Man wägt aliquote Teile (1 *ccm*) zur Titration aus, bringt vier dieser aliquoten Teile in Titriergefäße, die mit je einem Glasstäbchen versehen sind, gibt in jedes 1 Tropfen (8), setzt Bruchteile von Tropfen (9) bis zum Umschlag in Lichtorange zu und titriert nach Zugabe von 1 Tropfen (4) mit (10) aus einer Mikrobürette auf 0,005 *ccm* genau. Man stellt gleichzeitig (10) durch analoge Titration von je 1 *ccm* der verschiedenen verdünnten Lösungen (1) und Berechnung des mittleren Äquivalents von (10) aus den Titrationswerten ein. Der Endpunkt wird mit folgender Bezugslösung verglichen: Man bestimmt ein für allemal das Volumen der Thoriumnitratlösung, das zur Bildung einer befriedigenden Färbung bei der Titration von 5 γ Fluor verbraucht wird, und fügt die so ermittelte Menge zu 1 *ccm* dieser verdünnten Stammlösung hinzu. (Berechnung des Blindwertes siehe im Original.) Weder Phosphat noch andere die Bestimmung störende Substanzen gehen in die Vorlage über. Die untere Bestimmungsgrenze der Methode liegt bei etwa 0,4 γ Fluor. Siehe auch unter „Nachweise und Bestimmungen anorganischer Bestandteile des Menschen- und Tierorganismus".

Wird das Destillat auf 100 *ccm* gebracht, so darf die Probe höchstens 0,018 *g* Natriumchlorid enthalten. Um daher in manchen Substanzen, z. B. in biologischem Material, die Wirkung des Natriumchlorids auszuschalten, bringt W. D. Armstrong Silberperchlorat in den

Destillierkolben. Ausführung: Lösliche Proben werden in 150 *ccm* Wasser gelöst und das Chlorid wird, wie unten angegeben, gefällt. Man führt die Destillation aus der festen Substanz zunächst wie oben aus, nur gibt man kein Phenolphthalein in die Vorlage; während der zweiten Hälfte der Destillation erhält man das Destillat mittels 0,1 n-Lauge alkalisch (gegen Phenolphthaleinpapier). Das Destillat wird mit verdünnter Perchlorsäure angesäuert und unter ständigem Rühren bis zum Zusammenballen des Silberchlorids so lange mit Anteilen von je 0,1 *ccm* (3) versetzt, bis 1 Tropfen der Lösung ein mit 5%iger Kaliumbromatlösung getränktes Filtrierpapier rötet. Man macht die Lösung gegen Phenolphthalein-Papier alkalisch, erhitzt sie zum Kochen und filtriert nach dem Erkalten durch dichtes Papier ab. Während der Fällungsoperationen ist bei gedämpftem Licht zu arbeiten. Man engt das Filtrat auf etwa 10 *ccm* ein, bringt es samt 4—6 *g* (2) in den Destillierkolben und führt eine zweite Destillation wie in natriumchloridfreien Proben aus. Man versetzt je 10 *ccm* des angesäuerten und verdünnten Destillats mit 0,25 *g* Aktivkohle[1]), schüttelt etwa 3 min, filtriert unter Verwendung trockener Geräte und titriert aliquote Anteile des Filtrats (je 1 *ccm*) wie oben. (Tabellen im Original.)

J. Renaudin[2]) untersucht die Permanganat-Titration des Oxalat-Ions zuerst als Makrobestimmung in 0,1 n- und 0,01 n-Lösung, auf die hier nicht eingegangen werden soll, dann als Mikrobestimmung in 0,01 n-Lösung. Gestellte Lösungen: 1. 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. 2. 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung. 3. Neutrale 0,1 n- oder 0,05 n-Natriumoxalatlösung. (1) wird mit saurer Jodatlösung[3]) titriert. Die 0,01 n-Lösungen werden durch zehnfache Verdünnung der oben erwähnten Lösungen mit kohlendioxydfreiem Wasser hergestellt.

Mikrobestimmung. 1. In der Wärme. Der Verfasser findet, daß der Umschlag mit 0,01 n-Permanganatlösung sehr schwer zu erfassen und daher eine direkte Titration mikroanalytisch unausführbar ist. 2. In der Kälte. a) In 5 *ccm:* Ein genau gemessenes Volumen von weniger als 5 *ccm* 0,01 n-Natriumoxalatlösung wird mit 0,5 *ccm* fünffach verdünnter Schwefelsäure und 5,00 *ccm* 0,01 n-Permanganatlösung versetzt. Man schüttelt, setzt nach mindestens 10 min 1 *ccm* 10%ige Jodkaliumlösung hinzu und titriert nach 30 Sekunden mit 0,01 n-Thiosulfatlösung aus einer Mikrobürette. Das Ergebnis ist noch nach mehr als 30 min auf etwa 1% genau. b) In 2 *ccm* titriert man wie unter (2a) mit folgenden Unterschieden: Man verwendet weniger als 2 *ccm* Oxalatlösung, ferner 0,2 *ccm* Schwefelsäure, 2 *ccm* Permanganatlösung und 0,5 *ccm* Jodkaliumlösung. Die Thiosulfatlösung ist 0,005 n. Die Schärfe des Umschlags und die Genauigkeit sind wie bei (2a).

Mikrobestimmung in Gegenwart von Manganosulfat. Bei den nach (2b) ausgeführten Mikrobestimmungen beschleunigt ein Zusatz

---

[1]) Wenn das Destillat nach dem Ansäuern gefärbt erscheint. — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **23**, 447 (1936). — [3]) J. Renaudin und Mme. Renaudin, Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **20**, 516 (1934).

von 2 Tropfen 1%iger Manganosulfatlösung die Oxydation so bedeutend[1]), daß der Thiosulfatverbrauch — nach einer Oxydationszeit von 2 min[2]) — mit Verwendung von Manganosulfat derselbe ist wie nach 10 min ohne Manganosulfatzusatz. Die Genauigkeit beträgt 1%.

Einfluß von Mineralsalzen auf die Mikrobestimmung des Oxalat-Ions. Versetzt man weniger als 2 *ccm* 0,01 n-Oxalatlösung mit 0,2 *ccm* fünffach verdünnter Schwefelsäure, 1 *ccm* einer Mineralsalzlösung und 2,00 *ccm* 0,01 n-Permanganatlösung, so findet man bei der Bestimmung des unverbrauchten Permanganats zu niedrige Zahlen; die Acidität scheint ohne Einfluß zu sein. Aber schon ein Zusatz von nur 2 Tropfen 1%iger Manganosulfatlösung drückt den Fehler auf höchstens 3% herab. Immerhin ist die Bestimmung mit oder ohne Zusatz von Manganosulfat in Gegenwart einer Mineralsalzlösung von gleichem Gehalt wie der einer Aschenlösung von Menschenserum noch auf etwa 1% genau. Der Verfasser bestätigt die Feststellungen von A. Leulier, L. Velluz und H. Griffon und von L. Velluz und R. Deschaseaux[3]), daß manche Chloride Fehler bedingen, manche nicht, während andere Salze Fehler gleicher Größenordnung hervorrufen.

Die bromometrische Bestimmung der Rhodanide wird von E. Kahane und R. Coupechoux[4]) zu einem Mikroverfahren umgestaltet, das auch auf die Analyse der Reineckate ausgedehnt wird. Die Verfasser oxydieren die Rhodanide durch nascierendes Brom[5]) und setzen unmittelbar nachher Jodkalium zu. Die Rhodanidkomplexe des Chroms, insbesondere das Reinecke-Salz und die Reineckate[6]), werden vorher bei Kochhitze einer milden alkalischen Hydrolyse[7]) unterworfen. Reagenzien: 1. 10%ige Kaliumbromidlösung. 2. Gestellte Kaliumbromatlösung. 3. Salzsäure (D 1,19). 4. Jodkalium, krystallisiert oder als 10%ige Lösung. 5. Gestellte Natriumthiosulfatlösung. 6. 150 *g* Seignettesalz und 108 *g* Natronlauge, zum Liter aufgefüllt. 7. Stärkelösung. Ausführung: a) Rhodanide. Man bringt in einen Erlenmeyerkolben nacheinander ein bekanntes Volumen der Probelösung, 2 *ccm* (1), einen bekannten Überschuß an (2) (wenigstens 8—10 Mole Kaliumbromat auf 1 Mol Rhodanwasserstoffsäure) und (3) in einer Menge, die ungefähr $^1/_3$ des Flüssigkeitsvolumens entspricht. Man fügt unverzüglich (4) hinzu[8]), verdünnt mit 3—4 Raumteilen Wasser und titriert mit (5). Die Bestimmung gilt als beendet, sobald die Lösung wenigstens 1 min lang farblos bleibt. Berechnung: Es bedeutet N die vorgelegten Kubikzentimeter (2), n den Verbrauch an Kubikzentimetern (5) gleicher Normalität. Bei Verwendung

[1]) Siehe schon A. Leulier, L. Velluz und H. Griffon, Bull. de la soc. de chim. biol. **11**, 46 (1929); vergl. diese Ztschrft. **107**, 305 (1936). L. Velluz und R. Deschaseaux, Compt. rend. soc. de biologie **104**, 976, 977 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 49 (1932). — [2]) Als Mindestmaß festgesetzt. — [3]) Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 797 (1931). — [4]) Bull. soc. chim. de France [5] **3**, 1588 (1936). — [5]) F. P. Treadwell und C. Mayr, vergl. diese Ztschrft. **56**, 55 (1917). Siehe auch die Bi-Bestimmung von R. Montequi und J. G. Carreró, An. Soc. Españ. Fís. Quím. **31**, 242 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 41 (1935). — [6]) Siehe E. Kahane, Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **22**, 254 (1935). — [7]) Siehe R. Montequi und J. G. Carreró, a. a. O. — [8]) Menge nicht angegeben.

von 0,1 n-Lösungen enthält die Probe [(N — n) × 1,617] *mg* Kaliumrhodanid. Bei Mengen über 5 *mg* ist die Genauigkeit 0,2—0,5%, bei 5—0,1 *mg* beträgt sie etwa ±2%; bis zu 0,05 *mg* Kaliumrhodanid erhält man noch wertvolle Hinweise. Die Bestimmung dauert höchstens 10 min. b) Reineckate. Man löst die Probe oder suspendiert sie in 10—15 *ccm* Wasser, fügt einige Tropfen (6) hinzu und kocht über der Flamme oder im Wasserbad bis zur vollständigen Hydrolyse, d. i. so lange, bis die Lösung rein grün ist. Nach dem Erkalten versetzt man allmählich, gegebenenfalls unter Abkühlen mit fließendem Wasser, mit (3), dann allmählich mit (1) und (2) [alle Reagenzienmengen wie unter (a)] und unverzüglich mit 1 *ccm* der Lösung von (4). Man verdünnt mit 2—3 Vol. Wasser und titriert wie unter (a). Je nach der Menge des Reineckats benutzt man 0,2 n-, 0,1 n- oder 0,01 n-Maßflüssigkeiten. Bis hinab zu 0,1 *mg* Reineckesalz ist der Fehler meist ±1%. 1 *ccm* Kaliumbromatlösung entspricht 1,475 *mg* Reineckesalz.

Einige anorganische oder organische Salze, deren Base mit Brom nicht reagiert, liefern ähnliche Resultate. Sollten andere Verbindungen eine Base mit aromatischen Kernen oder Doppelbindungen enthalten, die Brom verbrauchen, so ist dieser Umstand bei der Berechnung zu berücksichtigen. Läßt sich das Bromäquivalent nicht stöchiometrisch berechnen, so muß man die Base entfernen, was meist mit Äther in alkalischem Medium gelingt. (Tabellen im Original.)

Die mikrovolumetrische Bestimmung der Kieselsäure in löslichen Silicaten von A. D. Worobjewa[1]) ist eine mikrochemische Umarbeitung des Makroverfahrens von S. S. Korol und W. M. Kalushskaja[2]), das auf der Bildung von Silicofluoriden unter der Einwirkung von Fluornatrium auf lösliche Silicate in salzsaurer Lösung beruht. Die unverbrauchte Salzsäure wird durch Titration mit Lauge bestimmt. Reagenzien: 1. 0,01 n-Salzsäure. 2. 0,01 n-Natronlauge. 3. Fluornatriumlösung, die in 4 *ccm* 0,1 *g* Natriumfluorid und 1 *g* Natriumchlorid enthält und in paraffinierter Flasche aufbewahrt wird. Vor dem Gebrauch wird ein Volumen dieser Lösung in einem paraffinierten Meßcylinderchen abgemessen und mit Salzsäure gegen Methylrot neutralisiert. Ausführung: Man mißt in ein paraffiniertes Kölbchen einige Kubikzentimeter der Probelösung ein, die 0,15—7,0 *mg* Kieselsäure enthalten. Die Lösung wird möglichst genau mit (1) gegen Methylrot neutralisiert und je nach dem Kieselsäuregehalt mit 2—8 *ccm* (3) und 1—55 *ccm* (1) versetzt. Nach Umschütteln läßt man das Gemisch 20 min ruhig stehen, setzt 5—10 *ccm* Alkohol zu und titriert nach weiteren 10 min den Überschuß von (1) mit (2) aus einer Bürette mit fein ausgezogener Spitze gegen Methylrot zurück. Nach der Titration der Probe wird ein gleiches Volumen destilliertes Wasser mit (2) gegen Methylrot auf gleichen Farbton titriert und der Verbrauch vom Vollwert abgezogen. Die absolut und relativ genauesten Resultate erhält man bei Bestimmung von etwa 1 *mg* SiO_2. (Tabelle im Original.)

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 165 (1936). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 908 (1934).

A. D. Worobjewa[1]) wendet dieses Verfahren auch in Gegenwart von Beimengungen an. Anwesenheit von 3 *mg* ManganII (als Sulfat) oder Vanadin, 1 *mg* MolybdänVI (als Na_2MoO_4), 1 *mg* WolframVI (als Na_2WO_4) stören die Bestimmung von etwa 0,7 *mg* Siliciumdioxyd nicht. In Gegenwart von Vanadat muß man zur leichteren Erkennung des Endpunktes 1. die Lösung durch die paraffinierte Kölbchenwand betrachten, 2. die Neutralisation derart ausführen, daß man die Färbung der Lösung mit der Färbung von destilliertem, mit Methylrot angefärbtem Wasser vergleicht. So übersteigt der Fehler bei Gegenwart von 1 *mg* Vanadin (als $NaVO_3$) neben 0,666 *mg* Siliciumdioxyd kaum +1,5%. Reduziert man das Vanadat vorher mit Zinkamalgam, so erhält man wesentlich schlechtere Resultate. Eine direkte Analyse von Siliciumdioxyd neben AluminiumIII- oder EisenIII-Ionen liefert bei obenerwähnter Ausführung schlechte Ergebnisse. Wird das dreiwertige Eisen vorher mit Zinkamalgam reduziert, so wird der Fehler vermindert. (Tabellen im Original.)

P. Haas.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Elisabeth Drexler.

Über p-Xenylamin als ein neues Reagens zur Identifizierung von Fettsäuren und Fettsäurederivaten und über die Synthese der p-Xenylamide der Ölsäure, Elaidinsäure und ihrer Bromderivate berichten W. Kimura und M. Nihayashi[2]). Die Verfasser erwähnen, daß die bisher zur Identifizierung der Fettsäuren vorgeschlagenen Derivate, die bei Reaktionen der Carboxylgruppen entstehen, sich hauptsächlich auf die gesättigten und einfach ungesättigten Fettsäuren beschränken, während Angaben bezüglich mehrfach ungesättigter flüssiger Polyäthylensäuren fast ganz fehlen. Da aber die Umwandlung der flüssigen isomeren Polyäthylensäuren sowie ihrer Derivate in höherschmelzende, krystalline Verbindungen von größter Wichtigkeit ist zur Identifizierung und zur Trennung der Isomeren aus den Gemischen und damit allgemein zur weiteren Aufklärung dieses Gebietes der Fettchemie, versuchten die Verfasser derartige hochschmelzende Derivate herzustellen, und zwar durch Umsetzung der entsprechenden Fettsäuren mit p-Xenylamin.

Das p-Xenylamin wurde nach den Angaben von G. T. Morgan und L. P. Walls[3]) sowie von R. L. Jenkins, R. Mc Cullough und C. F. Booth[4]) durch Nitrieren des Diphenyls und nachfolgende Reduktion des entstandenen p- Nitrodiphenyls mittels Eisens und Salzsäure hergestellt.

Die p-Xenylamide der Ölsäure und Elaidinsäure wurden sowohl durch direkten Umsatz der Säure mit dem Amin unter 5stündiger Erhitzung auf 230° in evakuierter zugeschmolzener Röhre als auch über das

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 166 (1936). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 2028 (1935). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **49**, 15 T (1930). — [4]) Ind. Eng. Chem. **22**, 31 (1930).

Säurechlorid synthetisiert, wobei das Säurechlorid[1]) durch Behandlung der Öl- bezw. Elaidinsäure mit Thionylchlorid dargestellt und weiterhin mit p-Xenylamin behandelt wurde. Die auf diese beiden Arten entstandenen p-Xenylamide sind identisch und bilden nach Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, mikroskopische Platten. Das Ölsäure-p-xenylamid zeigt den Schmelzpunkt 120°, das Elaidinsäure-p-xenylamid den Schmelzpunkt 134—135°. Die p-Xenylamide der Oleo- und Elaido-Dibromstearinsäure wurden sowohl durch Bromierung des p-Xenylamids der in Betracht kommenden ungesättigten Säuren als auch über das Säurechlorid des Bromids synthetisiert.

Diese neuen Verbindungen bestehen sämtlich, wie die Verfasser vermutet hatten, aus krystallinen Produkten mit hohem Schmelzpunkt und eignen sich also zu der gewünschten Trennung und Identifizierung sowohl einfach als auch mehrfach ungesättigter Fettsäuren und Fettsäurederivate. Sie sind schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und am leichtesten in Benzol löslich. Ihre Schmelzpunkte liegen um 34—61° höher als die früher von W. Kimura[2]) zu demselben Zweck vorgeschlagenen entsprechenden p-Phenylphenacylester.

Eine Mitteilung über die p-Xenylamide der Polyäthylensäuren und gesättigten Säuren künden die Verfasser für später an und weisen außerdem darauf hin, daß das neue Reagens, das p-Xenylamin, auch bei anderen organischen Säuren, z. B. Sulfonsäuren, Verwendung finden dürfte. Elisabeth Drexler.

Über die potentiometrische Bestimmung der Jodzahl liegt von K. Drewski[3]) eine Arbeit vor. Der Verfasser zeigt, daß das Potential der Platinelektrode in einer Lösung von JCl, JBr usw. als ein Oxydations-Reduktionspotential zu betrachten ist nach dem Schema:

$$JCl + 2e \rightleftarrows J' + Cl',$$

und daß bei Zusatz eines ungesättigten Fettes das Potential der Platinelektrode negativer wird, weil ja die Konzentration des oxydierten Teiles (Fett-Halogen-Additionsprodukt) steigt, während die Konzentration des oxydierenden Teiles abnimmt. So bildet also die Abnahme des Reduktions-Oxydationspotentials ein Maß für die Berechnung der Jodzahl. Der Verfasser beschreibt nun eingehend die zu den Potentialmessungen notwendige Apparatur und anschließend die Ausführung der Reaktion, die im wesentlichen darin besteht, daß man zunächst in beide kalibrierten, kommunizierenden und mit Platinelektrode versehenen Röhren der beschriebenen Apparatur je 15 *ccm* der oxydierenden Flüssigkeit einfüllt und das Nullpotential feststellt, darauf in die eine der beiden Röhren 3 *ccm* einer Lösung von 1 *g* Fett in 25 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff zugibt, 3 min lang umrührt und nun genau nach 5 min, vom Zeitpunkt der Zugabe der Fettlösung an gerechnet, wieder das Potential mißt.

---

[1]) Vergl. P. Karrer und R. Morf, Helv. Chimica Acta **16**, 634 (1933). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **35**, 221 B (1932); **36**, 234 B (1933); **37**, 58 B, 153 B, 154 B, 474 B, 476 B (1934). — [3]) Przemysl Chem. **19**, 63 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2900 (1935).

Nach dieser Methode wurden von dem Verfasser der Einfluß der Fette auf die Potentiale von BrJ, ClJ und Chromsäure und außerdem die Potentialerniedrigungen verschiedener Fette und Öle mit hoher und niedriger Jodzahl gemessen. Dabei zeigte sich, daß z. B. bei Leinöl die Fehlergrenze, auf die Jodzahl umgerechnet, bei 1—1,5 Jodzahleinheiten liegt, was in dem beschriebenen Fall etwa 1,6% der gemessenen Potentialerniedrigung entspricht, während bei Fetten mit niedrigerer Jodzahl wie z. B. Cocosfett der Fehler etwa 6% beträgt. Die Genauigkeit der potentiometrischen Methode kommt also den üblichen Methoden der Jodzahlbestimmung gleich. Elisabeth Drexler.

Über die jodometrische Bestimmung von Cystein berichtet Th. F. Lavine[1]). Er stellte fest, daß Cystein in einer Lösung von m-Salzsäure und Kaliumjodid durch Jod nur zu Cystin oxydiert wird, und fand, daß bei der Bestimmung von Cystein selbst nach 3stündigem Stehen gute Resultate erzielt werden, wenn man eine 5 m-Standardlösung von Kaliumjodid, die sich bei 0° im Dunkeln farblos hält, anwendet und das überschüssige Jod mit Thiosulfat direkt zurücktitriert. Ferner vertritt der Verfasser die Ansicht, daß es vorteilhafter sei, die Reduktion von Cystin zu Cystein mit Zinn- statt mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung vorzunehmen. Elisabeth Drexler.

Über die Bestimmung von Thiol- und Disulfidverbindungen mit besonderer Berücksichtigung von Cystein und Cystin berichtet K. Shinohara in einer Reihe von Arbeiten. Die erste Arbeit[2]) bildet eine kritische Studie der Farbreaktion zwischen Phosphor-18-wolframsäure und Thiolverbindungen. Da keine von den bisher angewendeten Methoden zur Bestimmung von Thiol- und Disulfidverbindungen gleichzeitig spezifisch, genau und einfach ist und da der Verfasser festgestellt hat, daß bei den Bestimmungen häufig nicht berücksichtigt wird, daß einerseits Handelscystein nicht 100%ig rein ist und daß andererseits die Reduktion des Cysteins mit Zink in saurer Lösung in 24 Stdn. noch nicht beendet ist und auch Zinn, mit Ausnahme von Zinnstaub, nur sehr langsam reduziert, nahm er in der Hoffnung auf eine genaue und zugleich leicht ausführbare Bestimmungsmethode eine eingehende Untersuchung der Blaufärbung von Phosphorwolframsäure durch Cystein oder Thioglykolsäure vor. Es zeigte sich, daß die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:

$$2RSH + 2(H_2O)_3P_2O_5(WO_3)_{18} \longrightarrow RSSR + H_2O + 2(H_2O)_3P_2O_5(WO_3)_{17}WO_2$$
$$\text{oder } 2\,(H_2O)_3P_2O_5(WO_3)_{16}W_2O_5$$

und noch die Bestimmung von 0,00482 *mg* gewährleistet. Dabei scheint es günstig, Acetatpuffer anzuwenden ($p_H = 5{,}0$). Der Verfasser gibt für die Ausführung der Cysteinbestimmung folgende Vorschrift: 10 *ccm* 2 m-Natriumacetatlösung und 3 *ccm* 2 m-Essigsäure werden in einem 50 *ccm*-Meßkolben mit der zu untersuchenden Lösung, 4 *ccm* der nach O. Folin und

[1]) Journ. of Biol. Chem. **109**, 141 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3552 (1935). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **109**, 665 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3552 (1935).

A. D. Marenzi[1]) ohne Lithiumphosphat dargestellten Phosphorwolframsäurelösung und Wasser bis zu 50 *ccm* versetzt, gründlich geschüttelt und nach 5—10 min mit einer Standardlösung verglichen. Die Reaktion soll bei 27 ± 6^0 ausgeführt werden.

Folgende Einzelheiten wurden noch festgestellt: Wasserunlösliche Thiolverbindungen wie n-Butylmercaptan, Äthylmercaptan und Thiokresol zeigen keine Proportionalität zwischen Konzentration und Färbung; die mit Natriumsulfid entstehende Färbung ist unbeständig. Bei der Bestimmung von Cystein können die eben genannten Mercaptane mit Chloroform entfernt und der Schwefelwasserstoff durch Stickstoff oder Kohlensäure vertrieben werden. Halogenide in höheren Konzentrationen verzögern die Reaktion, so daß es vorteilhaft ist, die Proteinhydrolyse mit Schwefelsäure statt mit Salzsäure durchzuführen; andernfalls muß mit Lithiumhydroxyd neutralisiert werden. Kalium- und Ammonium-Ionen fällen das Reagens aus. Kaliumcyanid wirkt verzögernd bei einem p_H-Wert von 5; deshalb muß bei der Bestimmung von Cystin dieses mit Sulfit reduziert werden. Disulfide, Harnsäure und Aminosäuren haben keinen Einfluß auf die Reaktion.

In einer weiteren Arbeit[2]) liefert der Verfasser eine kritische Studie der Reaktion zwischen Phosphor-18-wolframsäure und Nichtthiolverbindungen. Der Verfasser fand, daß unter den oben beschriebenen Bedingungen Cystin von Disulfiden, Rhodanid, Thiosulfat, Thioharnstoff, Phenolen und Glucose nicht reduziert wird. Ferner zeigte sich, daß Aceton in Konzentrationen über 0,54 m die Blaufärbung verhindert. Das von J. W. H. Lugg[3]) empfohlene Verfahren zur Bestimmung der reduzierenden Nichtthiolverbindungen lehnt der Verfasser ab, da er der Ansicht ist, daß Cystein und auch Glykolsäure sich besser durch Formaldehyd als durch Quecksilberchlorid binden lassen. Die in Abhängigkeit von Konzentration und Zeit entstehende Färbung von Cystin mit Brenztraubensäure, Kreatinin, Furfurol, Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, Pyrrogallol, Ferro- und Ferrisulfat, Cupro- und Cuprichlorid und Zinnchlorid wird eingehend erörtert. Aus der Differenz der Gesamtreduktion und der Reduktion nach Bindung des Cysteins mit Formaldehyd, Halbmercaptal oder Mercaptal läßt sich der Gehalt an Thiol errechnen. In Gegenwart von Cuprosalzen, Pyrrogallol und größeren Mengen Kreatinin versagt das Verfahren. Cuprisalze unter 1.10^{-6} m stören nicht wesentlich.

Die Umsetzung zwischen Thiolverbindungen und Mercurichlorid. Diese oben erwähnte, von Lugg zur Bestimmung der reduzierenden Nichtthiolverbindungen empfohlene, vom Verfasser aber abgelehnte Reaktion untersucht dieser nun näher[4]). Er stellt dabei fest, daß bei Zugabe von Quecksilberchlorid zu einer auf den p_H-Wert 5,0 gegen

[1]) Journ. of Biol. Chem. **83**, 109 (1929); vergl. diese Ztschrft. **100**, 52 (1935). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **110**, 263 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 602 (1936). — [3]) Biochem. Journ. **26**, 2144 und 2160 (1932); vergl. diese Ztschrft. **100**, 51 (1935). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **111**, 435 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3188 (1936).

Methylrot eingestellten wäßrigen Lösung von Cysteinhydrochlorid oder Thioglykolsäure die Lösungen stark sauer werden, daß sich nämlich bei einem Verhältnis von 2 Mol. $HgCl_2$:2 Mol. R(SH)COOH 3 Mol. Salzsäure bilden, was titrimetrisch festgestellt wurde, und daß die entstandenen amorphen Niederschläge folgende Zusammensetzung haben:

$$Hg\begin{cases}SCH_2 . CH(NH_2) . COOH\\SCH_2 . CH(NH_2) . COOHgCl\end{cases} \quad \text{bezw.} \quad Hg\begin{cases}SCH_2 . COOH\\SCH_2 . COO . HgCl\end{cases}$$

Daraus folgert der Verfasser, daß die Reaktion folgendermaßen zu formulieren ist:

1. $2\,HS . R . COOH + HgCl_2 \longrightarrow 2\,HCl + Hg(SRCOOH)_2$
2. $Hg(SR . COOH)_2 + HgCl_2 \longrightarrow HCl + Hg\begin{cases}SR . COO . HgCl\\SR . COOH\end{cases}$

Die nach 1. entstehenden Quecksilbermercaptide sind löslich. Der Verlauf der Reaktion läßt sich auch daran verfolgen, daß die Farbintensität der aus Phosphor-18-wolframsäurelösung und Cystein bezw. Thioglykolsäure gebildeten Lösung linear abnimmt mit steigendem Zusatz von Quecksilberchlorid. Ein Überschuß von Quecksilberchlorid verhindert die Reaktion. Elisabeth Drexler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. A. Gehring. R. Strohecker.

Literatur. C. Urbach, Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. 204 Seiten. Verlag von Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1937. Preis geb. RM. 15.—.

Zu den Apparaten, die bei physikalischen Untersuchungen in den letzten Jahren immer größere Bedeutung erlangt haben, gehört das von C. Pulfrich[1]) geschaffene Stufenphotometer. Der Vorteil dieses Apparates liegt darin, daß man mit seiner Hilfe in geringen Mengen vorhandene Stoffe bestimmen kann, ähnlich wie bei der Colorimetrie, aber ohne Vergleichslösung. Standardlösungen sind also entbehrlich, man liest vielmehr direkt die absoluten Durchlässigkeitswerte in Prozenten ab. Die Ablesung ist auch unabhängig davon, ob der Beobachter mehr oder weniger „farbentüchtig" ist. Dabei ist die Genauigkeit bei einfacher Handhabung wesentlich größer als bei den übrigen Methoden. C. Urbach[2]), von dem eine ganze Reihe von Arbeiten mit dem Stufenphotometer vorliegt, hat es sich nun zur Aufgabe gemacht, die Trinkwasseranalyse mittels des Stufenphotometers weitgehendst zu vereinfachen. In der vorliegenden Monographie gibt er im ersten Teil eine genaue Beschreibung des Stufenphotometers und schildert seine Verwendungs-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 195 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 74 (1932); **96**, 371, 372, 373 (1934); **99**, 454, 455 (1934); **102**, 286, 287, 288 (1935); **105**, 432 (1936).

möglichkeiten in der Trinkwasseranalyse. Im zweiten Teil hat er die bisher veröffentlichten stufenphotometrischen Verfahren, die in der Trinkwasseranalyse angewendet werden können, zusammengefaßt. Für solche Bestandteile des Trinkwassers, die man vorläufig noch nicht stufenphotometrisch bestimmt hat, sind die besten colorimetrischen Methoden angegeben, wobei darauf hingewiesen wird, daß, wenn man auch Vergleichslösungen benötigt, man die Bestimmung selbst mit dem Pulfrichphotometer in der Aufstellung für Messungen nach der Schichthöhenmethode ohne weiteres ausführen kann. Schließlich sind im dritten Teil diejenigen Verfahren zusammengefaßt, die bei einer Trinkwasseruntersuchung heute üblich sind, aber colorimetrisch nicht durchgeführt werden können. Diese Methoden sind lediglich der Vollständigkeit halber mitgeteilt. Hierzu gehören z. B. die Verfahren zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs, der freien Kohlensäure, der Oxydierbarkeit und der Härte. Das Buch zeigt, wie weitgehend das Stufenphotometer zur Trinkwasseranalyse herangezogen werden kann, und wird sicher manchen Chemiker veranlassen, mehr als bisher seine Aufmerksamkeit dieser neuzeitlichen Arbeitsweise zuzuwenden. R. Fresenius.

S. W. Souci, Die Chemie des Moores mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren unter Bezugnahme auf die balneotherapeutische Verwendung des Moores. 214 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1938. Preis geb. RM. 15.60.

Trotz zahlreicher Arbeiten im Laufe der letzten 100 Jahre ist der Fortschritt unserer Erkenntnisse auf dem Gebiet der Torfchemie nur verhältnismäßig gering, da die Schwierigkeiten der Erforschung bei der mannigfaltigen Art der Entstehung der Moore und den schwierigen kolloidchemischen Verhältnissen des Torfes sehr große sind. Zusammenfassungen der vorliegenden Art, die verständlicherweise die neuere Literatur stärker berücksichtigen als die ältere, sind daher zu begrüßen, da sie zu weiteren Arbeiten anregen. Der Vorzug der vorliegenden Bearbeitung vom Standpunkt des Lesers dieser Zeitschrift ist aber vor allem darin zu sehen, daß neben den nötigen Angaben über die Entstehung des Torfes und seine Zusammensetzung, die chemischen Eigenschaften dieser Stoffe und die Herstellung von Huminsäurepräparaten sehr umfangreiche und auf den neuesten Stand gebrachte Angaben über die chemische Analyse des Torfes gegeben werden, die zum Teil auf eigenen Arbeiten des Verfassers beruhen und sicherlich zu einer eingehenderen Untersuchung des Torfes beitragen werden. Dieses Vorgehen ist besonders wertvoll für die Balneologie, die heute systematisch daran arbeitet, die einheimischen Heilmittel weitgehend zu erfassen und der Allgemeinheit nutzbar zu machen. Wenn auch die Hinweise über die balneologische Wirkung des Torfes in chemischer Hinsicht nur wenig umfangreich sein können, da bislang die Erkenntnisse auf diesem Gebiet noch verhältnismäßig gering sind, so werden doch gerade die ausführlichen analytischen Hinweise dieses Buches dazu beitragen, daß durch die präzisere Erfassung der Humusstoffe und ihrer Begleitstoffe die Erklärung der balneologischen Wirkung der Bademoore gefördert wird. In

dieser Hinsicht ist besonders ein den Schluß des Buches bildender analytischer Trennungsgang zu erwähnen, der in ausführlicher Weise die Zergliederung des Torfes in chemisch definierte Untergruppen behandelt.
A. Gehring.

Untersuchung von Eiern, Eimasse und eihaltigen Lebensmitteln. Zur Berechnung des Eigelb- und Hühnereidottergehaltes aus der Gesamtphosphorsäure und Lecithinphosphorsäure nimmt J. Großfeld[1]) Stellung. Der Verfasser weist auf Unterschiede in der Berechnung des Eidottergehaltes nach A. Juckenack bezw. J. Großfeld und G. Walter hin, die sich daraus erklären, daß nach A. Juckenack der Berechnung Roheidotter, nach J. Großfeld und G. Walter dagegen von Eiklar und Chalazen befreiter Reineidotter zugrunde gelegt ist. Weiterhin ist zu beachten, daß man bei Verwendung des Juckenackschen Faktors zur Berechnung des Eigelbgehaltes (Roheigelb) aus der Lecithinphosphorsäure (Faktor 122) auch die ältere Bestimmungsmethode in Anwendung bringen muß. Wendet man dagegen die Vorschrift des Verfassers an, bei der Lecithinphosphorsäure in besserer Ausbeute erhalten wird, so muß man bei Berechnung auf Reineigelb den Faktor 99, bei Roheigelb den Faktor 110 anwenden. Der Verfasser weist ferner darauf hin, daß die in der Teigwarenverordnung vorgeschriebene Eidottermenge für ein Ei außerordentlich klein ist. Die geforderte Eidottermenge für ein Ei ist 16 *g*; dieser Wert erreicht nicht die für ein Ei mittlerer Größe zu fordernde Dottermenge.

Über die Beurteilung und Haltbarmachung des Hühnereies berichtet L. Jirak[2]) in ausführlicher Weise. Die Abhandlung wird zweckmäßig im Original nachgelesen.

Zur Bestimmung der Festbestandteile in flüssiger Eimasse vermischt man nach A. K. Epstein, M. C. Reynolds und B. R. Harris[3]) die Eimasse mit der gesättigten Lösung eines Elektrolyten, wodurch optische Einheitlichkeit erzielt wird. Als Elektrolyte kommen in Frage: Natriumchlorid, Calciumchlorid, Natriumnitrat, Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Natrium- und Ammoniumacetat oder -bicarbonat, primäres Kaliumphosphat, Kaliumjodid, Natriumsulfat, Kalium-Natriumtartrat, 28%ige Ammoniaklösung, 0,16 n-Natronlauge und Natriumrhodanid.

Über die Bestimmung des Albumins in Eierteigwaren berichtet A. Schwicker[4]). Er stellt zunächst einen wäßrigen Auszug her, indem er 2 *g* Teigwarenpulver mit 50 *ccm* Wasser in einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben von 10 zu 10 min kräftig umschüttelt und dann 20 min absitzen läßt. Danach wird durch ein Faltenfilter klar (opalescierend) filtriert. Zur Bestimmung des Albumins in diesem wäßrigen Auszug beschreibt der Verfasser zwei Verfahren: 1. das Verfahren mit β-Naphthalinsulfosäure und 2. das Verfahren mit Esbachs Reagens. Das erstere wird in der Weise durchgeführt, daß man 10 *ccm* der wäßrigen Teigauszüge mit je 5 *ccm* Reagens (5 *g* β-Naphthalinsulfosäure in 100 *ccm* Wasser) mischt,

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 436 (1936). — [2]) Oesterr. Chem. Ztg. **40**, 117 (1937). — [3]) A. P. 2065114 Chikago 1936; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3085 (1937). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 33 (1937).

wobei zunächst weiße Trübungen, bei höheren Temperaturen Koagulationen entstehen. Man setzt die Reagensröhrchen in ein Wasserbad von 80° und beobachtet jetzt die Koagulationszeiten:

Teig ohne Ei (albuminfrei)	20—25 min
„ mit 1 Ei	10—15 „
„ „ 2 Eiern	6—8 „
„ „ 3 „	5—6 „

Notwendig ist das Arbeiten mit Vergleichstypen von Teigwaren. Bei dem Verfahren mit Esbachs Reagens werden 10 *ccm* Auszug mit 5 *ccm* Esbachs Reagens gemischt und 24 Stdn. stehen gelassen. Nach dieser Zeit vergleicht man die Ausscheidung mit derjenigen der Vergleichstypen. Das Reagens wird aus 10 *g* Citronensäure und 5 *g* Pikrinsäure durch Auffüllen auf 500 *ccm* erhalten.

Mit dem Nachweis von durch Säuerung entfärbten künstlichen Eigelbfarbstoffen in Milchspeiseeis haben sich K. Brohm und E. Frohwein[1]) befaßt. Die Arbeit beruht auf der Beobachtung, daß Azofarbstoffe durch säuernde Milch reduziert und damit entfärbt werden. Zur Erkennung der reduzierten Verbindungen geben die Verfasser folgende Arbeitsvorschrift: 5 *ccm* der gut durchmischten Speiseeisprobe werden, notfalls nach Zusatz von 1 *ccm* Wasser, mit 3 Tropfen 2 n-Salzsäure geschüttelt und mit 6 Tropfen 7%iger Natriumnitritlösung versetzt. Nach guter Mischung gibt man 5 *ccm* R-Salzlösung (siehe unten) zu und mischt wieder. Rötlichbraune oder Rotorangefärbungen der Lösung, jedoch nicht der sich absetzenden Eiweißstoffe, sprechen für Azofarbstoff. Die R-Salzlösung wird in der Weise bereitet, daß man β-naphtholdisulfonsaures Natrium in wenig 2 n-Natronlauge heiß löst und mit der volumenmäßig 20fachen Menge 2 n-Sodalösung versetzt. Ein etwaiger brauner Niederschlag bleibt unberücksichtigt.

R. Strohecker.

Untersuchung und Bestimmung von Pektin. T. K. Gaponenkow[2]) äußert sich zur Methode der Pektinsäure- und Arabanbestimmung in Pektin. Das Verfahren stützt sich auf die Bestimmung des bei der Pektinhydrolyse gebildeten Kohlendioxyds und Furfurols. 0,25 *g* Substanz werden in einem 200 *ccm*-Rundkolben mit 70 *ccm* 12%iger Salzsäure versetzt. Der Kolben ist mit einer Meßcylindervorlage verbunden, an die sich wiederum ein Kühler mit Waschflaschen für Phloroglucin in 10%iger Schwefelsäure, ein U-Rohr mit Eisenfeilen oder Zink und drei mit 0,1 n-Baritlösung gefüllte Waschflaschen anschließen. Durch den Apparat leitet man kohlensäurefreie Luft und destilliert so, daß in 4 Stdn. 60 *ccm* übergehen bei einer Erhitzungstemperatur von 120—130°. Zur colorimetrischen Bestimmung des Furfurols wird das Destillat mit Natronlauge neutralisiert und mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt. Als Vergleichsflüssigkeit wird eine Lösung von 0,25 *g* frisch destilliertem Furfurol in 250 *ccm* Wasser verwendet. Man gibt in ein Reagensglas 5 *ccm* des verdünnten

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 30 (1937). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1364 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2491 (1937).

Destillates, 4 *ccm* furfurolfreie Essigsäure (hierzu läßt man 100 *ccm* Essigsäure mit 1 *ccm* Anilin 24 Stdn. stehen und destilliert) und 0,5 *ccm* frisch destilliertes Anilin. Man vergleicht die entstandene Farbe mit der Farbe der in gleicher Weise behandelten Standardlösung. Durch Titration der Baritlösungen der Waschflaschen mittels 0,1 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein wird das Kohlendioxyd ermittelt. Nachstehende Formel liegt der Analyse zugrunde:

$$\underset{\substack{\text{(Galacturonsäure, gebildet durch}\\ \text{Hydrolyse der Pektinsäure)}}}{HOC \,.\, (CHOH)_4 \,.\, COOH} \longrightarrow \underset{\text{(Furfurol)}}{C_5H_4O_2} + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Den Prozentgehalt Pektinsäure erhält man nach der Gleichung:

$$\% \text{ Pektinsäure} = 0{,}01245 \,.\, 100 \,.\frac{C}{A}$$

C = *ccm* gebundene 0,1 n-Baritlösung, A = Einwage.

Die Furfurolmenge, die bei der Hydrolyse gebildet wird, ist gleich $0{,}00969 \frac{C}{2{,}64} . 0{,}5170.$ % Araban $= F_{ges}^{i} - F_{gal}$ 1,894 . 100/A (F_{ges} = colorimetrisch ermittelte Furfurolmenge, F_{gel} = Furfurolmenge aus dem Galakturonsäurekomplex).

Da Pektin bei den verschiedensten Lebensmitteln in zunehmendem Maß Verwendung findet, hat E. Letzig[1]) eine Methode zum Nachweis des Pektins in Milcherzeugnissen ausgearbeitet. Die sonst vielfach angewendete Calciumpektatmethode ist bei Molkereierzeugnissen nicht brauchbar. Auch die Methoden, die sich der Abspaltung des Methylalkohols aus dem Pektin bedienen, sind infolge der geringen in Betracht kommenden Mengen zu unempfindlich. Sicher führt dagegen die Ermittelung der relativen Viscosität in Milch, Kaffeesahne und Schlagsahne zum Ziel. Das notwendige Serum wurde durch Ansäuern und Erwärmen erhalten und durch Aufkochen und Filtrieren von koagulierbarem Eiweiß befreit. Durchschnittlich zeigte Milchserum eine relative Viscosität von 1,15, höchstens von 1,18. Darüber liegende Werte deuten Pektinzusatz an. Schon 0,25% Lattopekt geben sich zu erkennen. Bei Quark und Käse führt die Methode jedoch nicht zum Ziel. Durch Verwendung pektinspaltender Enzympräparate (Filtrazol) gelang jedoch auch hier der Pektinnachweis, und zwar durch Ermittelung der relativen Viscosität der Serumflüssigkeit vor und nach Einwirkung des Enzyms.

R. Strohecker.

Bestimmung von Kupfer, Zinn und Blei in Lebensmitteln bezw. in der Verzinnung. Für die Bestimmung von Kupfer in Milch, Kondensmilch, Milchpulver, Rahm, Butter und Milchzucker beschreiben G. Schwarz und O. Fischer[2]) ein Verfahren, das auf der Verwendung von Dithizon beruht. In Gegenwart von Eisen wird die Kupferbestimmung nach Reduktion des Eisens mittels Natriumsulfits vorgenommen. Einzelheiten werden zweckmäßig im Original nachgelesen.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 312 (1936). — [2]) Milchwirtschaftl. Forsch. **18**, 196 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2046 (1937).

In einer weiteren Arbeit befassen sich die gleichen Verfasser mit den Verfärbungen von Harzer Käse[1]), die nicht, wie bisher angenommen wurde, durch Eisen, sondern durch Kupfer bedingt sind. Zur schnellen Bestimmung von Kupfer in Quark empfiehlt sich folgendes Verfahren: 5 *g* Quark werden nach Zusatz kupferfreien Wassers in einer Porzellanschale kurz aufgekocht. Nach dem Erkalten gibt man 1 *ccm* superoxydhaltiges Quajacreagens hinzu zur Prüfung, ob die vorhandenen Peroxydasen durch das Erhitzen vernichtet sind. Nach Zusatz von 1 *ccm* 10%iger Kaliumrhodanidlösung mischt man kräftig. In Gegenwart von Kupfer tritt nach 2—3 min Blaufärbung auf, deren Tiefe nach 5 min gegen eine Vergleichsskala gemessen werden kann.

Mit der Bestimmung des Kupfergehaltes im Kaffee haben sich M. Streuli und E. Bürgin[2]) befaßt. Der Kupfergehalt des Kaffees, der in der mit Schwefelsäure versetzten Asche elektrolytisch ermittelt wurde, schwankt bei coffeinhaltigem Kaffee zwischen 1,2 und 2,4 *mg* Cu in 100 *g*, bei coffeinfreiem Kaffee zwischen 1,2 und 4,3 *mg* Cu in 100 *g*. Ein normal zubereiteter Kaffeeaufguß ist dagegen frei von Kupfersalzen; das gilt sowohl für den coffeinhaltigen als auch für den coffeinfreien Kaffee.

Zur quantitativen Bestimmung von Kupfer in Konserven empfiehlt E. F. Posorski[3]) folgendes Verfahren: 50 *g* Substanz werden bei 500—550° im Tiegel (7—8 *cm* Durchmesser) verascht. Die Asche wird in 15 *ccm* Salpetersäure (D 1,10) gelöst und die Mischung zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird zunächst mit 3 *ccm* 10%iger Salzsäure und dann mit Wasser eingedampft. Man nimmt dann mit 10 *ccm* Wasser und 3 *ccm* Essigsäure auf, spült in einen Kolben bis zum Gesamtvolumen 50 *ccm* über, setzt 5 *g* primäres Natriumphosphat und 3 *g* Jodkalium hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mittels 0,01 n-Thiosulfatlösung. Daneben ist ein Blindversuch auszuführen.

K. G. Shuk und A. I. Schraibman[4]) bestimmen das Kupfer in gesalzenen Tomatenprodukten in der Weise, daß sie veraschen, die Asche wie oben mit Salpetersäure (1:3), Salzsäure (10%ig) und Essigsäure behandeln, das Eisen mit sekundärem Natriumphosphat (Na_2HPO_4) ausscheiden und das Kupfer jodometrisch erfassen.

Über die elektrolytische Kupferbestimmung in Nahrungsmitteln berichten N. D. Podobed und F. A. Tschigirinskaja[5]). Arbeitsvorschrift: 50—100 *g* Substanz werden mit Salpetersäure (D 1,4) zerrieben und 15—20 min auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von Ammoniak wird auf 300 *ccm* verdünnt und bei 80—90° elektrolysiert. Der auf der Kathode befindliche Niederschlag wird ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. Man neutralisiert dann mit Ammoniak, säuert schwach mit Schwefelsäure an und elektrolysiert nochmals. Dann wird

[1]) Milchwirtschaftl. Forsch. **18**, 205 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2046 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 531 (1936). — [3]) Konserven-Ind. (russ.) 1936, Nr. 8; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2491 (1937). — [4]) Konserven-Ind. (russ.) 1936, Nr. 9; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2491 (1937). — [5]) Problems nutrit. (russ.) **5**, 135 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2698 (1937).

die Gewichtszunahme der Kathode festgestellt. — In einer zweiten Arbeit[1]) weisen die gleichen Verfasser darauf hin, daß das natürliche organisch gebundene Kupfer der Nahrungsmittel durch Salpetersäureeinwirkung nicht erfaßt wird. Dies gelingt erst nach Veraschung. In Erbsen wurden 10 *mg* Kupfer im Kilogramm, in der Leber 20 *mg* im Kilogramm festgestellt.

Nach J. N. Ssergejewa[2]) wird die Zinnbestimmung nach A. W. Owe[3]) durch Kupfer gestört. Man muß deshalb Kupfer für sich bestimmen und bei dem jodometrischen Ergebnis der Zinntitration in Anrechnung bringen.

Eine rasche Methode zur Bestimmung von Blei in der Verzinnung empfiehlt L. I. Botscharowa[4]). Die Verzinnung wird vorsichtig abgekratzt. In einem Teil prüft man nach Zusatz von 1—2 Tropfen Salpetersäure mittels Ferricyankaliums auf Kupfer und Eisen. 0,01 *g* abgekratzter Verzinnung wird in 0,5 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) gelöst und die Mischung zur Trockne gedampft. Man nimmt mit 5 *ccm* heißem Wasser auf und filtriert in einen 10 *ccm*-Meßkolben. In zehn Reagensröhren gibt man 0,1, 0,2 usw. bis 1,0 *ccm* einer Bleivergleichslösung (0,16 *g* Bleinitrat im Liter, davon werden 25 *ccm* auf 250 *ccm* verdünnt), von der 1 *ccm* 0,01 *mg* Pb. enthält. Man setzt zu den zehn Röhren je 0,05 *ccm* 10%ige Kalilauge und verdünnt mit Wasser auf 10 *ccm*, so daß die Flüssigkeitssäulen alle gleich hoch stehen. Von der Versuchslösung wird 1 *ccm* mit 0,5 *ccm* Kalilauge versetzt und auch auf 10 *ccm* gebracht. Zu allen Röhren setzt man je 2 Tropfen Natriumsulfidlösung und mischt gut durch. Dann wird colorimetriert. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. M. Hartmann.

Literatur. Mitteilung aus den Forschungsanstalten des Gutehoffnungshütte-Konzern. Band 5, Heft 8. 28 Seiten. Auslieferung durch VDI-Verlag, Berlin, Oktober 1937. Preis geh. RM. 3.15.

In diesem Heft findet sich ein Artikel von R. Schruf und G. Ammer über die Betriebswasserversorgung der Gutehoffnungshütte, der für den Analytiker deshalb von Interesse ist, weil er die in der Gutehoffnungshütte eingebürgerten Schnellverfahren zur Untersuchung des Kesselspeisewassers unter Anführung der Literatur ausführlich wiedergibt. Interessant ist auch ein Aufsatz von B. Koch über das Verdampfen von Kesselsalzen, in dem nachgewiesen wird, daß die im Dampf feststellbaren Salzmengen nicht die Folge einer Verdampfung sein können. Die Frage, auf welche Weise das Salz in den Dampf gelangt ist, bleibt aber noch ungelöst.

---

[1]) Problems nutrit. (russ.) **5**, 139 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2698 (1937). — [2]) Problems nutrit. (russ.) **5**, 141 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2698 (1937). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 476 (1927). — [4]) Problems nutrit. (russ.) **5**, 147 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2698 (1937).

L. Ivanovszky, Ausputz-, Färbe-, Glanz- und Schmiermittel für Leder. Bohnermassen. Herstellungsgrundlagen und Vorschriften für den Werktätigen. 268 Seiten. A. Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig 1937. Preis brosch. RM. 7.—.

Der vorliegende Band 408 von A. Hartlebens Chemisch-technischer Bibliothek ist kein analytisches Buch. Er bringt auch keinerlei Angaben über die Untersuchung der beschriebenen Putz-, Glanz- und Schmiermittel, und doch ist er für jeden Chemiker, der sich mit der Untersuchung derartiger Materialien beschäftigt, von größtem Interesse. Hier kann der Analytiker sich rasch und sicher darüber unterrichten, welche Rohstoffe benötigt werden und welche Herstellungsverfahren in Frage kommen. Man merkt bei dem Lesen des Buches sofort, daß ein Mann der Praxis es verfaßt hat, der auf dem behandelten Gebiet Fachmann ist. Man findet darin vielerlei Angaben, die in anderen Büchern nicht mitgeteilt werden. R. Fresenius.

Ein elektrolytisches Verfahren zur Prüfung von Zinküberzügen auf Drähten besteht nach S. C. Britton[1]) in der bei konstanter Stromdichte gleichmäßigen Ablösung der Zn-Überzüge auf elektrolytischem Weg. Auf Grund der angenommenen Stärke des Überzugs wird nach einer daraus berechneten Zeit das zurückbleibende Grundmetall in eine Kupfersulfatlösung eingetaucht, wobei sich das Kupfer auf dem Eisen als roter Niederschlag, auf Zink oder einer Fe-Zn-Legierung dagegen in lockerer schwarzer Form niederschlägt. Auf diese Weise kann sowohl die absolute Stärke als auch die Beschaffenheit des Überzugs ermittelt werden. Durch Messung des Potentials läßt sich die Strukturuntersuchung etwas ergänzen. Die Neigung zur Rißbildung läßt sich durch systematisches Auf- und Abwickeln des Drahtes vor der Elektrolyse feststellen. Durch eingehende vergleichende Untersuchungen der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Überzüge nach verschiedenen Methoden konnte einwandfrei die Überlegenheit des neuen elektrolytischen Verfahrens gegenüber dem rein chemischen festgestellt werden. W. M. Hartmann.

Zur mikrochemischen Untersuchung der Korrosionsprodukte von Aluminium- und Magnesiumlegierungen gibt J. I. Nikitina[2]) genaue Anweisungen. Magnesium und Aluminium bestimmt er als Oxychinolate, Kupfer mit Benzoinoxim, Zink als $ZnCuHg_2 . (CNS)_8$, Eisen jodometrisch und Mangan colorimetrisch als Permanganat. W. M. Hartmann.

Für die Schnelluntersuchung der Metalle auf Abnutzung, für die u. a. die Spindlersche Verschleißmaschine zur Verfügung steht, hat D. W. Konwissarow[3]) eine neue Verschleißmaschine zusammengestellt, deren Vorzüge und Anwendung in seiner Veröffentlichung besprochen werden. W. M. Hartmann.

---

[1]) Journ. Inst. Metals **58**, 211 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 708 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1058 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1785 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1268 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3219 (1937).

Zur Bestimmung von Kieselsäure und Calciumoxyd in den Schlacken der Kupferschmelzbetriebe als Schnellmethode veröffentlichen L. M. Jolsson, S. I. Dubowitzkaja und E. K. Graf[1]) ein von ihnen abgeändertes Verfahren von M. K. Bytschkow und A. I. Iwanowa[2]).

Zur Bestimmung der Kieselsäure werden 0,5 *g* der fein geriebenen Probe in einem geräumigen Platintiegel mit $^2/_3$ von 4 *g* eines Gemisches aus wasserfreiem Borax und Kaliumnatriumcarbonat (1:4) gemischt, mit dem Rest bedeckt und dann zuerst schwach, zuletzt stark geglüht. In den mit einem Uhrglas bedeckten Tiegel gibt man schnell 15 *ccm* konz. Salpetersäure, löst nach Beendigung der stürmischen Reaktion die an der Tiegelwand haftenden Schmelzteile durch Schwenken des Tiegels ab und spült das Uhrglas mit 15 *ccm* heißer Gelatinelösung (1:500) sauber. Die umgerührte Lösung wird sofort heiß durch ein mit heißem Wasser angefeuchtetes Rotbandfilter filtriert und das Filter zuerst mit 150 *ccm* Salpetersäure (5:100) und darauf mit 100 *ccm* heißem Wasser gewaschen. Das Filter mit Rückstand wird feucht verascht und die Kieselsäure gewogen. Die Fehlergrenzen betragen — 0,5 bis + 0,1%, die Dauer 60 min.

Bestimmung des Calciumoxyds. Das Filtrat von der Kieselsäure wird zum Sieden erhitzt, zur Fällung von Barium mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:10) und zur Bindung des Eisens mit 25 *ccm* 20%iger Natriumtartratlösung versetzt und wieder zum Kochen gebracht. Darauf wird das Calciumoxyd gefällt durch Zugabe von 100 *ccm* heißer 4%iger Ammonoxalatlösung und Ammoniak (25 *ccm* im Überschuß). Unter gelegentlichem Umrühren wird 15 min warm gestellt, filtriert und das Filter oxalatfrei gewaschen. Der Niederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung bei etwa 70° C mit 0,1 n-Permanganatlösung titriert.

W. M. Hartmann.

Eine Zusammenstellung der günstigen und der unerwünschten Eigenschaften von Silicasteinen für Koksöfen gibt A. Kora[3]). Die darin enthaltene Kieselsäure soll einen möglichst hohen Gehalt an Tridymit aufweisen, der Eisenoxydgehalt soll zwischen 1,5 und 3% liegen, an Tonerde sollen höchstens 1,5% vorhanden sein. Bei kleinen und einfachen Steinen darf der Kalkgehalt 2,5%, bei großen und kompliziert geformten 3,5% betragen. Die Dichte soll unter 2,35 liegen und für die Porosität wird ein Bereich von 22—28% angegeben. Die Mindestfestigkeit soll 180 *kg/qcm* sein und die Erweichungstemperatur 1500—1600° C bei einer Belastung von 2 *kg/qcm*. Die Wärmedehnung kann aus der Anpassung der chemischen Zusammensetzung an die Brenndauer und die Brenntemperatur errechnet und vermindert werden. Sie soll zwischen 1,35 und 1,5% liegen. Die Beurteilung der Silicasteine darf nie nach einzelnen Gesichtspunkten erfolgen, sondern muß sich nach der Gesamtheit der chemischen und physikalischen Eigenschaften richten.

W. M. Hartmann.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1053 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1739 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 500 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3706 (1936). — [3]) Journ. Fuel Soc. Japan **16**, 1 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3201 (1937).

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von
E. Schubert.

Beiträge zur Untersuchung von Schlafmittelpräparaten. Über eine einfache Methode zur Unterscheidung der Phenyläthylbarbitursäure (Luminal) von der Cyclohexenyläthylbarbitursäure (Phanodorm) berichtet W. Mohrschulz[1]). Infolge praktisch gleicher Schmelzpunkte ist eine Unterscheidung der beiden Barbitursäurederivate im Anschluß an toxikologische Untersuchungen außerordentlich erschwert. Eine Möglichkeit für die Identifizierung ergibt sich jedoch aus dem verschiedenen Verhalten beider Substanzen gegenüber Oxydationsmitteln. Gibt man zu etwa 2—3 *ccm* einer mit wenigen Krystallen hergestellten, kalt gesättigten Lösung 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (DAB VI) und 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und schüttelt einige Male gut durch, so tritt, wenn Cyclohexenyläthylbarbitursäure vorliegt, in der Kälte nach 2—3 min Entfärbung ein. Liegt Luminal vor, so bleibt die violette Farbe stundenlang erhalten. Die Methode ist allerdings nur anwendbar, so lange die Substanzen bei toxikologischen Fällen in unzersetztem Zustand vorliegen und nicht bereits resorbiert worden sind. Im Harn wird beispielsweise die Hauptmenge des Phanodorms als Cyclohexenonyläthylbarbitursäure, erkennbar durch den Schmelzpunkt von 220—222°, gefunden.

J. C. Jespersen und K. Thoudahl Larsen[2]) empfehlen für den Nachweis einiger therapeutisch wichtiger Barbitursäuren die Bestimmung der Löslichkeit und die Darstellung von Xanthydrolderivaten sowie p-Nitrobenzylderivaten. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen, die bei 20° und bei 37° ausgeführt worden sind, werden in einer Tabelle mitgeteilt. Die Xanthydrolderivate, zu deren Charakterisierung die Bestimmung des Stickstoffs und des Schmelzpunkts herangezogen wurden, konnten folgendermaßen hergestellt werden: $^1/_{400}$ Mol (etwa 0,5 *g*) der Barbitursäure wurde in 5—10 *ccm* Essigsäure (mindestens 99% Gehalt) erforderlichenfalls unter Erwärmen gelöst, darauf mit $^1/_{200}$ Mol (etwa 1 *g*) Xanthydrol versetzt und die Mischung kurz zum Kochen erhitzt, wobei sich bei den meisten Barbitursäuren das Xanthydrolderivat bereits beim Erhitzen oder während des Abkühlens ausschied; in einigen Fällen trat erst nach längerem Stehenlassen unter Reiben der Glaswandung die Ausscheidung ein. Die Niederschläge wurden abgesaugt, mit wenig Weingeist gewaschen, getrocknet und durch Umkrystallisation aus Benzol gereinigt. In gleicher Weise, wie die Barbitursäuren sich mit 2 Mol. Xanthydrol kondensieren können, ist eine Kondensation mit p-Nitrobenzylchlorid bei Gegenwart von Natriumcarbonat nach einer ebenfalls mitgeteilten Vorschrift möglich.

Über die quantitative Bestimmung von Veronal, Luminal und Medinal berichtet S. Babitsch[3]). In der Literatur wurden folgende Verfahren beschrieben: 1. Die Fällung durch Quecksilbersalze.

[1]) Deutsche Apoth. Ztg. **51**, 1257 (1936). — [2]) Arch. der Pharm. **275**, 28 (1937). — [3]) Pharm. Monatsh. **17**, 87 (1936).

2. Die jodometrische Bestimmung nach Winkler. Die Methode ist nur anwendbar bei Barbitursäurederivaten mit nicht gesättigtem aliphatischen Radikal (Veronal, Luminal und Medinal gehören nicht zu dieser Gruppe). 3. Die argentometrische Bestimmung nach Budde: 0,2—0,3 *g* des Präparats und 1 *g* trockenes Natriumcarbonat werden in 30 *ccm* Wasser gelöst und mit 0,1 n-Silbernitratlösung bis zur deutlichen Trübung titriert. 4. Die acidimetrische Bestimmung nach Kolthoff: 0,1—0,2 *g* werden in 20 *ccm* Alkohol, dem man 2—3 Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen Thymolphthaleinlösung zusetzt, gelöst und mit 0,1 n-Natronlauge bis zur blauen Färbung titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht 0,01841 *g* Veronal bezw. 0,0232 *g* Luminal.

Die quantitative Bestimmung von Veronal, Medinal bezw. Luminal kann mit genügender Genauigkeit sowohl argento- als auch acidimetrisch durchgeführt werden. In Arzneigemengen mit Chlor-, Brom- und Jodverbindungen und auch in zuckerhaltigen Mischungen ist die Methode nach Budde ausgeschlossen, das acidimetrische Verfahren jedoch geeignet.

Zum Ausziehen und Nachweis von Veronal und Luminal empfehlen J. H. Křepelka und V. Švarc[1]) das Verfahren von J. L. Zwikker[2]) bezw. langsame Sublimation bei einem Druck von 12 *mm* Quecksilber und 110—130° (Veronal) oder 110° (Luminal). Zur Bestimmung eignet sich das Verfahren von F. Vieböck und K. Fuchs[3]).

Ein neues Verfahren der quantitativen Veronalbestimmung gibt G. Sack[4]) bekannt. 5 Teile Urin werden mit 2 Teilen Bleiacetat (30%ige Lösung) und 1 Teil Essigsäure (1%ig) versetzt, hierauf wird filtriert und 3mal mit 1%iger Essigsäure nachgewaschen. Das Filtrat wird 4mal mit je 10—20 *ccm* Äther ausgeschüttelt und der Äther durch Einblasen von Luft entfernt. Zum wäßrigen Rückstand werden 5 *ccm* destilliertes Wasser und 10 *ccm* Kaliumbichromat-Schwefelsäurelösung (2 *g* Kaliumbichromat und 20 *ccm* Schwefelsäure auf 100 *ccm* Wasser) zugesetzt. Die Lösung wird $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, etwas abgekühlt und das Bichromat mit 0,3—0,5 *ccm* H_2O_2-Lösung langsam reduziert. Die Lösung wird erneut 4mal mit je 10—20 *ccm* Äther ausgeschüttelt, dann werden Äther und Wasser abdestilliert. Der Rückstand wird durch aufeinanderfolgendes Lösen in Alkohol und Wasser gereinigt. Aus der wäßrigen Lösung wird hierauf das Veronal 4mal mit je 10—20 *ccm* Äther ausgeschüttelt. E. Schubert.

Über die scheinbare Zähigkeit und Suspensionskraft von Traganthschleim und die Wertbestimmung von Traganthgummi berichten H. Brindle und J. M. Rowson[5]). Zähigkeit und Suspensionsvermögen der Schleime, die an Hand verschiedener Muster und nach verschiedenen Methoden untersucht worden sind, hängen wesentlich von bestimmten Ver-

[1]) Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **8**, 191 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3708 (1936). — [2]) Pharm. Weekbl. **68**, 957 (1931). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **107**, 374 (1936). — [4]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **183**, 71 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2641 (1937). — [5]) Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **9**, 161 (1936).

suchsbedingungen ab. Gut übereinstimmende Werte wurden durch Messen der Geschwindigkeit einer im Schleim fallenden Kugel oder durch Feststellung der Sedimentationsgeschwindigkeit von Kaolin in einem 1:8 verdünnten Traganthschleim erhalten. Es wird ein Standardverfahren mit Angaben über die Berechnung der Zähigkeit usw. mitgeteilt. E. Schubert.

Ein Verfahren zur Messung einiger mechanischer Eigenschaften pharmazeutischer und technischer Gleitmittel wird von J. U. Lloyd, W. Ostwald und H. Erbring[1]) mitgeteilt. Es wird ein Apparat beschrieben, bestehend aus einem liegenden Cylinder, der durch ein mit der Spitze beweglich in ihm steckendes und aus seitlicher Stellung auslösbares Pendel in der Richtung seiner Grundfläche über eine Glasplatte geschleift wird. Die Dämpfung der Pendelbewegung durch die zu prüfende, auf die Glasplatte gestrichene Masse wird an einer Teilung abgelesen. Die auf diese Weise ermittelten Werte für die Schlüpfrigkeit sind den Zähigkeiten der gleichen Stoffe nicht gleichgerichtet. Die relative Schlüpfrigkeit betrug bei: Ölsäure 37, Glycerin 34, flüssigem Paraffin 28, Vaselin 26, Lanolin 8. Die Schlüpfrigkeiten einfacher Stoffe bleiben auch bei wiederholtem Hinüberschleifen des Cylinders gleich. Bei Wasser in Öl-Emulsionen ist die Schlüpfrigkeit zunächst konstant, steigt dann aber unter Wirkung der Cylinderbewegung auf einen wieder konstant bleibenden Höhepunkt an. Bei Öl in Wasser-Emulsionen, z. B. Tagescremes und Mattcremes, nimmt die Schlüpfrigkeit unter der Cylinderbewegung rasch ab, um, auf einen Tiefstand angelangt, gleichzubleiben. Bei Gelatine- oder Pflanzenschleimgallerten mit Glycerin steigt die Schlüpfrigkeit zunächst an, fällt dann ab, steigt wieder, jedoch nicht mehr auf den ursprünglichen Wert, und bleibt schließlich gleich. E. Schubert.

Aldehyde. Ein Vergleich der Reaktion mit Neßlers Reagens und anderer Reaktionen auf Aldehyde in Äther wurde von F. N. van Deripe, E. C. Billenheimer und F. W. Nitardy[2]) durchgeführt. 1 Teil Acetaldehyd in 10^6 Teilen eines 0,5% Wasser enthaltenden Äthers konnte mit Neßlers Reagens U.S.P. X und mit dem Reagens von M. W. Carey, L. W. Green und R. E. Schoetzow[3]), einer Fuchsinschweflige Säure-Lösung nachgewiesen werden, während mit ammoniakalischer Silbernitratlösung keine Reaktion mehr erhalten wurde. Ein Zusatz von 0,5 und mehr Prozent Alkohol zu obigem aldehydfreien Äther bewirkte eine Reaktion mit Neßlers Reagens, jedoch keine Reaktion mit den beiden anderen Reagenslösungen; dabei ist bemerkenswert, daß Wasser, Alkohol und Äther für sich allein nicht mit dem Neßlerreagens reagieren. 50 Teile Allylalkohol als Beispiel für eine ungesättigte Ätherverunreinigung ergaben in 10^6 Teilen Äther mit keinem Reagens eine Reaktion. Zum spezifischen Nachweis von Alde-

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **25**, 386 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3447 (1936). — [2]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **25**, 207 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1383 (1936). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 1237 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 128 (1935).

hyden ist demnach das Verfahren von Carey, Green und Schoetzow am besten.

Ferner berichten F. N. van Deripe, E. C. Billenheimer und F. W. Nitardy[1]) über eine Reaktion auf Aldehyde in Äther mit einer abgeänderten Neßlerlösung. Die nach der Vorschrift der U.S.P. X hergestellte Neßlerlösung ist nicht genügend empfindlich, besser eignet sich die einfache Neßlerlösung; diese reagiert aber gleich schnell auch mit Alkohol. Durch Verdünnen des Neßlerreagenses wird erreicht, daß die Reaktionen mit Aldehyden und die mit Alkohol verlangsamt werden. Mit Wasser verdünntes Neßlerreagens bildet jedoch mit Äther Emulsionen, weshalb besser mit einer gesättigten Natriumchloridlösung verdünnt wird. Die Prüfung wird folgendermaßen ausgeführt: 20 *ccm* Äther werden mit 7 *ccm* einer Mischung aus 1 *ccm* Neßlerlösung U.S.P. X und 17 *ccm* gesättigter Natriumchloridlösung 10 Sekunden lang geschüttelt, worauf man 1 min stehen läßt. Eine innerhalb dieser Zeit entstehende Trübung zeigt 8 und mehr Teile Aldehyd in 10^6 Teilen Äther an. Bei 7 Teilen Äther erfolgt die Trübung in 65, bei 6 Teilen in 75, bei 5 Teilen in 85, bei 4 Teilen in 110, bei 3 Teilen in 145, bei 2 Teilen in 200, bei 1 Teil in 305 und bei 0 Teilen in 900 Sekunden. Die günstigste Versuchstemperatur liegt bei 25^0. E. Schubert.

Paraffin, Vaselin, Kresol. In einer Veröffentlichung über das zu Heilzwecken geeignete Paraffinum liquidum, Vaselinum album und Vaselinum flavum teilt J. Kenderes[2]) für die zu stellenden Anforderungen folgende Konstanten und Prüfungen mit: Die Dichte soll bei weißem und gelbem Vaselin gleichmäßig 0,860—0,880 betragen. Krystallisierungs- und Schmelzpunkt sollen zwischen 42—52^0 bezw. zwischen 45—55^0 C liegen. Eine engere Begrenzung dieser Konstanten ist weder empfehlenswert noch erforderlich. Für die Viscosität empfiehlt der Verfasser für gelbes und ebenso auch für weißes Vaselin bei 100^0 C mindestens 1,6 E, bei 70^0 mindestens 2,5 E, bestimmt im Engler-Holdeschen Viscosimeter. Die Forderung der Pharmacopoea Hungarica IV nach einer Jodbromzahl des weißen Vaselins von 8—10 schließt Fälschungen nicht aus und ist deshalb vorsichtig anzuwenden. Einesteils kann die höhere Jodbromzahl mittels Paraffinum liquidum und solidum unter die höchste Grenze gedrückt werden, andererseits kann die niedrige Jodbromzahl des künstlich erzeugten Paraffins mittels Teerprodukte über die niedrigste Grenzzahl gehoben werden; diese Fälschungen sind daher nur durch die Bestimmung der Viscosität und die Ausführung der Schwefelsäureprobe zu erkennen. Für gelbes Vaselin, welches nach der Pharmacopoea Hungarica IV eine Jodbromzahl von 15—20 besitzen soll, wäre aus ähnlichen Gründen zu empfehlen, die untere Grenze der Jodbromzahl wegzulassen und die Prüfung mit Schwefelsäure, sowie die Bestimmung der Viscosität einzuführen. Trotzdem die Schwefelsäureprobe als unzuverlässig betrachtet wird, ist sie bei richtiger Ausführung für die Güte eines Vaselins mitentscheidend. Zur Prüfung wird bei

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **25**, 209 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1383 (1936). — [2]) Pharm. Monatsh. **17**, 86 (1936).

gelbem Vaselin eine 65%ige, bei dem besser gereinigten weißen Vaselin eine 70%ige Schwefelsäure empfohlen. In einem mit Glasstöpsel versehenen Reagensglas werden 5 *ccm* geschmolzenes Vaselin und 5 *ccm* Schwefelsäure im siedenden Wasserbad 15 min lang erwärmt; alle 2 min ist 5 Sekunden lang zu schütteln. Das Vaselin darf nicht, die Schwefelsäure höchstens so weit verändert werden, daß ihre Farbe nicht dunkler ist als die, welche bei einer Mischung von 1 Tropfen 0,5 n-Jod-Jodkaliumlösung mit 100 *ccm* Wasser erhalten wird. Erwünscht ist ferner eine Prüfung mit Natriumhydroxyd auf verseifbare Stoffe. Die Bestimmung der Asche ist überflüssig, da anorganische Verunreinigungen durch Trübung der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff erkannt werden. Zum Nachweis von Paraffinsalbe löst man 1 *g* Vaselin in einer Mischung von 10 *ccm* absolutem Alkohol und 10 *ccm* Benzol bei gelinder Wärme in einem graduierten Reagensglas und läßt hierauf die Mischung 3 Stdn. bei der Temperatur des schmelzenden Eises stehen. Dabei darf der Bodensatz höchstens 10 *ccm* betragen.

Für Paraffinum liquidum hält der Verfasser die Festsetzung der Dichte mit 0,875—0,885 für erwünscht. Die Schwefelsäureprobe soll mit einer 95%igen Säure wie oben durchgeführt werden, wobei die Schwefelsäure höchstens eine Schattierung von Hellbraun annehmen darf. Die Jodbromzahl soll bei Anwendung von 5 *g* Öl nicht größer als 0,1 sein. Die Prüfung der Viscosität neben der Bestimmung der Jodbromzahl scheint nebensächlich zu sein, weil bei den zu Injektionszwecken dienenden Ölen in erster Reihe die Teerprodukte zu entfernen sind.

M. Beukema-Goudsmit und T. Potjewijd[1]) befassen sich in einer Veröffentlichung über Cresolum crudum mit dessen Prüfung durch Siedepunktsbestimmung. Das Niederländische Arzneibuch fordert, daß 90% des Rohkresols zwischen 199 und 205° überdestillieren sollen; eine ähnliche Forderung (92% Rohkresol zwischen 199 und 204°) enthält auch das DAB VI. Durch diese Begrenzungen des Siedepunktes werden jedoch an sich noch geeignete Produkte, welche den erforderlichen Gehalt von 50% meta-Kresol neben natürlichen und zulässigen Mengen von ortho- und para-Kresol aufweisen, ausgeschlossen. Richtiger ist das Prüfungsverfahren des Schweizerischen Arzneibuches, welches auch einen besonderen Kochpunkt-Bestimmungsapparat vorschreibt. Nach dieser Methode werden nur solche Rohkresole mit einem Gehalt von 50% meta-Kresol ausgeschlossen, die neben viel o- wenig p-Kresol enthalten. Derartige Mischungen werden jedoch durch einfache Destillation aus Teeröl nicht erhalten.

Dieselben Verfasser[2]) berichten in einer weiteren Arbeit über Cresolum crudum und dessen Wertbestimmung durch die Bestimmung des Gewichts des Nitroproduktes. Das Niederländische Arzneibuch (Supplement I) schreibt, ebenso wie mehrere andere Arzneibücher vor, daß durch Behandeln von 10 *g* Rohkresol mit Schwefel- und Salpetersäure mindestens 8,7 *g* Nitroprodukt erhalten werden sollen. In

[1]) Pharm. Weekbl. **73**, 57 (1936). — [2]) Pharm. Weekbl. **73**, 97 (1936).

einer Reihe von Versuchen wurden jedoch nach diesem Verfahren stark schwankende Werte gefunden, die teilweise auch bei Rohkresolen mit einem Gehalt von 50% meta-Kresol unter der Mindestforderung von 8,7 *g* Trinitro-meta-Kresol lagen. Vermutlich entstehen die Schwankungen dadurch, daß wechselnde Mengen des meta-Kresols oxydiert werden.
E. Schubert.

Schwefelhaltige Arzneimittel. Über die schwefelhaltigen Arzneimittel und deren Analyse berichtet E. Schulek[1]). Schwefel ist ein häufiger Bestandteil von Arzneizubereitungen und wird in den verschiedensten Formen verwendet. Oft ist der Analytiker vor die Aufgabe gestellt, den auch in verschiedener Bindungsform oder Wertigkeit nebeneinander vorhandenen Schwefel zu bestimmen. Zur Bestimmung von elementarem Schwefel, auch im gelösten oder kolloidalen Zustand, wird in ein Becherglas von 30 *ccm* Inhalt eine 1—2 *mg* Schwefel entsprechende Substanzmenge eingewogen und mit etwa 0,20 *g* Kaliumcyanid überdeckt; dann fügt man 8—10 Tropfen Wasser und 15 *ccm* Aceton hinzu und verdampft das Ganze zur Trockne. Zum Rückstand werden 5 *ccm* Aceton gegeben, worauf man wieder zur Trockne eindampft. Diese Operation wird noch einmal mit 5 *ccm* Aceton wiederholt. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, wenn nötig filtriert und auf etwa 50—60 *ccm* verdünnt. Zu dieser Lösung gibt man 1 *g* Borsäure sowie etwas grobes Bimssteinpulver und kocht 10 min lang. In der erkalteten Lösung wird nun das gebildete Rhodanid nach der Methode des Verfassers[2]) jodometrisch bestimmt. Die Bestimmung des Polysulfidschwefels kann nach ähnlichem Prinzip erfolgen. Organisch gebundener Schwefel wird am besten in Sauerstoff in einer modifizierten Berthelotschen Bombe verbrannt und als Bariumsulfat ermittelt. Methansulfosäure- und Methansulfoxylsäure-Schwefel werden am zweckmäßigsten in einem besonders kombinierten Apparat als durch Säure freigemachte schweflige Säure abdestilliert und ebenfalls als Bariumsulfat bestimmt. Zur Ermittlung des Gesamtschwefels eignet sich auch in Ermangelung einer Bombe die Zerstörung mit konz. Salpetersäure.

In einer Veröffentlichung über die Bestimmung des elementaren Schwefels in Pulvergemischen und in Salben bespricht R. Seifert[3]) verschiedene Methoden. Die Bestimmung durch Extraktion des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff hat den Nachteil, daß dadurch auch Harze, Fette und Öle gelöst werden. Bei der Bestimmung des Schwefels durch Oxydation und Fällung als Bariumsulfat stören andererseits möglicherweise vorhandene Sulfatbeimengungen. Eine geeignete Methode für Pulvergemische, die keine Sulfate enthalten, ist das Verfahren von L. Losana[4]): 0,1—1,0 *g* Substanz werden in einem 4 *cm* langen Röhrchen mit 2 *g* Eisenpulver und 0,5 *g* Natriumbicarbonat gemischt, mit etwas Eisenpulver zugedeckt und im Asbestofen wenige Minuten geglüht. Der Glührückstand wird in einem Rundkolben mit

[1]) Pharm. Monatsh. **14**, 228 (1933). — [2]) Siehe diese Ztschrft. **62**, 337 (1923). — [3]) Pharm. Ztg. **80**, 632 (1935). — [4]) Giorn. Chim. ind. appl. **4**, 204 (1922); vergl. diese Ztschrft. **86**, 375 (1931).

Rückflußkühler mit wenig Wasser versetzt und nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure mit Salzsäure zersetzt. Der Rückflußkühler steht in Verbindung mit einem Kugelrohr, das mit 150 *ccm* essigsaurer Zinkacetatlösung beschickt ist. Zur Bestimmung des gebildeten Zinksulfids verdünnt man auf das Doppelte, setzt einen gemessenen Überschuß Jodlösung zu und schüttelt längere Zeit. Nachdem sich der nach der Gleichung: $ZnS + 2\,J = ZnJ_2 + S$ entstehende Schwefel abgeschieden hat, wird mit Thiosulfat zurücktitriert.

Eine weitere rasch ausführbare Methode ist von A. Castiglioni[1]) angegeben worden, wobei es sich um die Bestimmung von freiem Schwefel in Kautschuk handelt. Man extrahiert mit Aceton und erhitzt mit überschüssigem Kaliumcyanid. Der Schwefel geht quantitativ in Kaliumrhodanid über, das mit Silbernitrat und Ferrisalz als Indikator titriert wird. Ferner erwies sich das maßanalytische Bestimmungsverfahren von Fr. Kühl[2]) zur Bestimmung des Schwefels in Pulvergemischen als geeignet. Eine etwa 50—100 *mg* Schwefel entsprechende Substanzmenge wird mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und der Schwefelkohlenstoff nach beendeter Extraktion abgedampft. Der Rückstand wird dann mit 10 *ccm* Kalilauge (15%ig) und 1 *ccm* Alkohol 10 min mit aufgesetztem kurzen Steigrohr erhitzt, wobei der Alkohol möglichst entweichen soll. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 3 *ccm* Perhydrol und führt unter vorsichtigem Erwärmen die Oxydation zum Sulfat durch. Hierauf wird mit n-Salzsäure und Thymolblau als Indikator titriert; ebenso titriert man 10 *ccm* der angewendeten Kalilauge und berechnet aus der Differenz die vorhandene Schwefelmenge nach der Gleichung

$$S + 2\,NaOH + 3\,H_2O_2 = Na_2SO_4 + 4\,H_2O.$$

Nach der gleichen Methode läßt sich auch der Schwefel in Salben bestimmen. Man kocht mit Lauge und Alkohol, läßt erkalten, hebt die erstarrte Vaselinschicht ab, wäscht diese 2mal mit kleinen Mengen Wasser und verfährt wie oben beschrieben. Die Vaselinschicht kann leichter abgehoben werden, wenn man 1 *g* weiches Paraffin zusetzt.

L. C. Britt[3]) teilt für die Untersuchung der Schwefelsalbe folgendes Verfahren mit: 1 *g* Salbe wird mit 50 *ccm* Kalilauge (10%ig) ungefähr $^1/_2$ Stde. gekocht; hierauf fügt man 50 *ccm* Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, erwärmt weiter $^1/_2$ Stde. lang bis nahe an den Siedepunkt, säuert mit Salzsäure an, kocht auf, filtriert und wäscht mit Wasser nach. Im Filtrat wird das Sulfat als Bariumsulfat bestimmt. Gleichzeitig führt man einen Blindversuch ohne Salbe aus.

Für die gravimetrische Schwefelbestimmung in einigen pharmazeutischen Zubereitungen empfiehlt A. N. Leather[4]) folgendes Verfahren: 0,5 *g* der zu untersuchenden Substanz werden mit 2 *ccm* Natronlauge (20%ig) auf dem Wasserbad unter öfterem Umschwenken $^1/_2$—1 Stde. erhitzt, wobei sich der Schwefel löst und die

[1]) Diese Ztschrft. **91**, 32 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **65**, 185 (1924). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **24**, 854 (1935). — [4]) Analyst **61**, 335 (1936).

Schichten klar werden. Hierauf fügt man 5 *ccm* Wasserstoffsuperoxydlösung (20 Vol.-%) hinzu, erhitzt 15 min, gibt dann 20 *ccm* heißes Wasser zu, säuert mit verdünnter Salzsäure unter Vermeidung eines großen Überschusses an, filtriert durch ein feuchtes Filter und bestimmt das Sulfat als Bariumsulfat. E. Schubert.

---

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. P. Haas.

Literatur. L. Pincussen, Mikromethodik. 193 Seiten. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1937. Preis geb. RM. 5.—.

Der bereits in sechster Auflage vorliegende Leitfaden, dessen vorige Auflage an dieser Stelle[1]) besprochen worden ist, behandelt die quantitative Bestimmung der Bestandteile von Harn, Blut und Organteilen in kleinen Mengen für klinische und experimentelle Zwecke. Die bewährte Anordnung des Buches ist dieselbe geblieben, nur sind inzwischen erprobte neue Methoden aufgenommen, ältere, weniger geeignete weggelassen worden. So sind jetzt neu aufgenommen die Bestimmung des Stickstoffs durch direktes Neßlerisieren, die Bestimmung des Kohlenstoffs, die Bestimmung der Sulfate, des Ammoniaks, der Fraktionen des Eiweißes, der Milchsäure, des Glutathions und des Indikans im Blut. Sämtliche Abbildungen in dem Buch sind neu hergestellt worden. R. Fresenius.

Mikrochemische Nachweise und Bestimmungen organischer Bestandteile des tierischen und menschlichen Organismus. Über eine Mikro-Blutzuckerbestimmung berichten G. Giragossintz, Ch. Davidson und P. L. Kirk[2]). Reagenzien: 1. 14%ige Lösung von wasserfreier Soda. 2. 3—5 m-Schwefelsäure, durch Verdünnen von chemisch reiner konz. Schwefelsäure bereitet. 3. 0,8%ige Kaliumferricyanidlösung in Schliff-Flasche. 4. Gestellte Cerisulfatlösung, am besten 0,0025 n. Es empfiehlt sich, sie nach H. H. Willard und Philena Young[3]) zu bereiten. Sie wird mit umkrystallisiertem, trockenem Kaliumferrocyanid gestellt und in einer von organischen Verunreinigungen freien Schliff-Flasche aufbewahrt. 5. Indikator: 0,4%ige Lösung von Alphazurin G. G. oder 0,025 n-Lösung von Phenanthrolin-Ferrokomplex.

Ausführung: Die Blutprobe wird entweder nach Folin-Wu oder besser nach der Zink- oder Kupfermethode von M. Somogyi[4]) bezw. ähnlichen Methoden[5]) enteiweißt. Bei Verwendung der Kupfermethode verwendet man ein Wolframatreagens von Somogyi mit 1% Natrium-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 80 (1931). — [2]) Mikrochemie **21**, 21 (1936/37). Siehe R. B. Whitmoyer, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 268 (1934). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 139 (1929); vergl. diese Ztschrft. **84**, 451 (1931). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **86**, 655 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 393 (1932); Journ. of Biol. Chem. **90**, 725 (1931). — [5]) T. V. Letonoff, Journ. of Biol. Chem. **106**, 693 (1934). A. Steiner F. Urban und E. S. West, Journ. of Biol. Chem. **98**, 289 (1932).

carbonatgehalt. Ein Zinküberschuß wird durch Zusatz von ein wenig Natriumcarbonat nach dem Zentrifugieren entfernt. Man pipettiert in ein großes Probierglas 2 *ccm* Blutfiltrat, wenn bei der Enteiweißung auf 1:10 verdünnt worden ist, oder 1 *ccm* Blutfiltrat (bei Verdünnung 1:5) und versetzt mit je 2 *ccm* (3) und (1). Daneben wird ein Blindversuch angesetzt. Nach Mischen werden beide Probiergläser im kochenden Wasserbad gewöhnlich 5 min erhitzt. Sollte man länger erhitzen, so setzt man Tropfkugeln auf die Gläser. Nach Abkühlen werden je 2 *ccm* (2) und 1 Tropfen (5) zugesetzt. Man titriert mit (4) aus einer 10 *ccm*-Mikrobürette bis zum scharfen Umschlag von Gelb in Braun (bei Alphazurin G. G.) oder von Orange in Grün (beim Phenanthrolin-Ferrokomplex). Alphazurin G. G. ist wegen des besser erkennbaren Umschlages vorzuziehen. Der von R. B. Whitmoyer[1]) ermittelte Faktor (1 *mg* Glucose entspricht 2,735 *ccm* 0,01 n-Cerisulfatlösung) stimmt für den Bereich von 50—400 *mg*-% genau und ist eine lineare Funktion der vorhandenen Glucose. Eine Erhitzungsdauer bis zu 60 min beeinflußt die Genauigkeit nicht. Zugesetzte Glucose wird in viel weiterem Bereich als sie physiologisch vorkommt innerhalb der Versuchsfehler wiedergefunden. Anwesenheit von Bicarbonat stört. Die Genauigkeit des Verfahrens wird dagegen durch Milchsäure- und Aminosäurenmengen, die die physiologischen Grenzen stark überschreiten, kaum merklich beeinflußt. Die üblichen Mengen an gerinnungshemmendem Oxalat stören nicht meßbar; immerhin darf bei Folin-Wu-Filtraten höchstens 0,5 *mg* Oxalat auf 2 *ccm* Filtrat zugesetzt werden. Die Methode liefert etwas höhere Werte als das Verfahren von P. A. Shaffer und M. Somogyi[2]) und das von O. Folin und H. Wu. Bei jedem der drei Verfahren bedingt die Kupfer-Enteiweißung (Shaffer-Somogyi) in Übereinstimmung mit der Erfahrung anderer Verfasser durchgehend niedrigere Werte als die Wolframat-Enteiweißung (Folin-Wu).

Zur quantitativen klinischen Bestimmung der Hippursäure im Blut und in anderen Körperflüssigkeiten von H. Minibeck und N. Neumann[3]) wird zunächst mit Äther extrahiert[4]). Etwa neben Hippursäure mitextrahierte Spuren stickstoffhaltiger Substanzen stören bei der nachfolgenden Titration des Hippursäure-Aminostickstoffs in acetonischem Medium[5]) nicht[6]). Die Ermittlung des Titrationsendpunktes wird mit einem colorimetrischen Vergleich kombiniert; so lassen sich Hippursäuremengen von 1—1,5 *mg*-% aufwärts bestimmen, noch geringere bei Anwendung größerer Serummengen. — Reagenzien: 1. 8%ige Lösung von Ferrum oxydatum dial. Merck. 2. Magnesia usta.

[1]) a. a. O. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **100**, 695 (1933). Siehe P. A. Shaffer und A. F. Hartmann, Journ. of Biol. Chem. **45**, 349, 365 (1921); vergl. diese Ztschrft. **88**, 395 (1932). M. Somogyi, a. a. O. — [3]) Mikrochemie **20**, 91 (1936). Siehe D. Adlersberg und H. Minibeck, Ztschrft. f. klin. Med. **129**, 392 (1936). — [4]) Siehe A. v. Beznák, Biochem. Ztschrft. **205**, 409 (1929). — [5]) K. Linderstrøm-Lang, Ztschrft. f. physiol. Chem. **173**, 32 (1926); Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **17**, Nr. 4 (1927); vergl. diese Ztschrft. **76**, 236 (1929). — [6]) Nur Kreatinin wird zu einem kleinen Bruchteil miterfaßt.

3. Äther. 4. 0,1%ige α-Naphthylrotlösung nach Linderstrøm-Lang. 5. alkoholische 0,025 n-Natronlauge. 6. alkoholische 0,025 n-Salzsäure. 7. Aceton.

Ausführung: 5 *ccm* Serum werden in einem Blutzuckerreagensglas mit 10 *ccm* destilliertem Wasser versetzt. Nach kurzem Erhitzen im siedenden Wasserbad fügt man 10 *ccm* (1) tropfenweise unter Schütteln hinzu, dann eine Messerspitze (2) und verrührt mit einem Glasstab. Hierauf leert man das Gemisch in zwei Wassermannröhrchen über, zentrifugiert und filtriert das Überstehende durch ein Blaubandfilter. Dann füllt man 15 *ccm* des Filtrats in den Apparat von H. K. Barrenscheen[1]) ein, versetzt löffelweise mit Kochsalz, pipettiert 2 *ccm* konz. Salzsäure hinzu, senkt vorsichtig unter Mischen von Kochsalz und Flüssigkeit eine Glasröhre mit Siebplättchen ein und taucht das Extraktionsgefäß nach Zusatz von (3) $1^1/_2$ Stdn. lang in ein Wasserbad von 60—70° ein. Das Gefäß mit (3) und Extrakt wird vom Normalschliff des Extraktionsapparates abgenommen, an den Schliff des Kühlers angesetzt und der Äther aus dem gleichen Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wird $^1/_2$ Stde. bei 80° getrocknet, mit 2 *ccm* destilliertem Wasser, 4 Tropfen (4) versetzt und die Lösung mit einigen Tropfen (5) neutralisiert, bis sie orangegelb erscheint. Der Standard wird in einem Blutzuckerglas mit 2 *ccm* destilliertem Wasser und 4 Tropfen (4) bereitet und mit einigen Tropfen (6) rot gefärbt: die Probe wird auf denselben Farbton gebracht. Man versetzt den Standard mit 30 *ccm* (7) (Gelbfärbung) und spült die Probe mit 30 *ccm* (7) in ein Blutzuckerglas von gleicher Weite wie das erste. Der Standard wird durch Zusatz von 0,3 *ccm* (6) aus einer Mikrobürette gelbrot gefärbt, auch die Probe wird dieser Färbung mit (6) ungefähr angeglichen. Nun vergleicht man die Probe einigemal mit dem auf 30 stehenden Standard im Autenriethcolorimeter. Mit dem so gefundenen Quotienten wird der Titrationswert der Probe in *ccm* alkoholischer 0,04 n-Salzsäure multipliziert und man erhält so den exakten Titrationswert T_e. Ein Verbrauch von 0,01 *ccm* (6) entspricht unter den Versuchsbedingungen 1,49 *mg*-% Hippursäure. Demnach ist (Standard — T_e) × 1,49 = Hippursäuregehalt des Serums in *mg*-%. Der Fehler beträgt bei einem Gehalt von 10 *mg*-% 2%, bei 1,5 *mg*-% 12%.

Die Mikrobestimmung des Eiweißstickstoffs in Gegenwart von Ammoniumsalzen nach Andrée Roche und F. Marquet[2]) ist die mikrochemische Umarbeitung eines von S. P. L. Sorensen und Margarethe Sorensen[3]) auf Grund älterer Angaben angewendeten Verfahrens. — Reagenzien (alle stickstoffrei): A) Gesättigte Kaliumsulfatlösung. B) Hedins Fällungsreagens: 70 *g* Tannin und 100 *g* Natriumchlorid werden in wenig Wasser gelöst; nach Zusatz von 50 *ccm* Eisessig wird mit destilliertem Wasser zum Liter aufgefüllt. C) Waschflüssigkeit: 10 *ccm* (B) + 50 *ccm* (A), mit destilliertem Wasser zum Liter aufgefüllt. —

[1]) Veröffentlichung folgt. — [2]) Bull. de la Soc. de Chim. biol. **17**, 1630 (1935). — [3]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **19**, Nr. 11 (1933).

Ausführung: Man mißt a (z. B. 1) *ccm* der Eiweißlösung[1]) in ein Zentrifugenröhrchen von 15—20 *ccm* Inhalt ein und versetzt mit (7—a) *ccm* destilliertem Wasser, 2,5 *ccm* (A) und 0,5 *ccm* (B). Nach Mischen läßt man 12—24 Stdn. bei 18° oder 20—30 min bei 37° stehen, zentrifugiert, gießt das Überstehende vorsichtig mit Hilfe eines fein zugespitzten Glasstabs ab, ersetzt es durch ein gleiches Volumen (C) und zentrifugiert wieder nach Aufwirbeln des Niederschlages. Der Vorgang wird noch 3mal wiederholt. Das Überstehende wird durch eine Reaktion von G. Denigès[2]) auf Abwesenheit von Ammoniumsalzen geprüft: Man bringt zu ungefähr 2 *ccm* des Überstehenden 1 *ccm* 10%iger Jodkaliumlösung und einige Tropfen Natriumhypochloritlösung. In Gegenwart von Ammoniakspuren fällt schwarzer Jodstickstoff aus. Die Waschung ist bis zum Ausbleiben dieser Reaktion zu wiederholen. Man sammelt die Eiweißfällung quantitativ auf einem aschefreien Filter von 5 *cm* ⌀, bringt es samt Fällung in einen Mikro-Kjeldahlkolben und verfährt weiter nach F. Pregl[3]). Daneben wird eine Blindbestimmung mit einem mit (C) gewaschenen und wie oben veraschten Filter ausgeführt. Die Bestimmung zeigt erst bei 20%iger Ammoniumsulfatsättigung des Gemisches, so wie es vor der Fällung mit B vorliegt, einen Fehler von 1,3%.

Bei der Mikrobestimmung des antitryptischen Titers von Ch. Wunderly[4]) werden die Caseinabnahme bei der tryptischen Spaltung und die Hemmung dieser Spaltung durch Blutserum nephelometrisch gemessen[5]). — Reagenzien: 1. Trypsin puriss. Witte-Rostock[6]) täglich frisch in redestilliertem Wasser gelöst. 1 *ccm* enthält 1 γ oder 0,1 γ Trypsin. 2. Von Casein nach Hammarsten (Dr. Grübler-Leipzig) werden 0,25 *g* täglich frisch in 0,3 *ccm* 2 n-Natronlauge und etwa 40 *ccm* redestilliertem Wasser gelöst, sofort mit redestilliertem Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt und in einen Eiskasten gestellt. 3. 1 Teil steril entnommenes Blutserum, mit 19 Teilen physiologischer Kochsalzlösung verdünnt. 4. Frisch bereitete Phosphatpufferlösung nach S. P. L. Sørensen. 5. 20 *g* Sulfosalicylsäure, in 80 *ccm* Wasser gelöst. 6. 25%ige reinste Salzsäure. 7. Physiologische Kochsalzlösung.

Exakte Methode. In jeder Einzelbestimmung werden drei Ansätze in kleinen, mit toluolbenetzter Watte verschlossenen Reagensgläsern nebeneinander bebrütet. I. Im Spaltansatz [0,4 *ccm* (1), 0,5 *ccm* (2) 0,5 *ccm* (4), 0,4 *ccm* (7)] wird die tryptische Caseinspaltung verfolgt, indem das noch unveränderte Casein in geeigneten Abständen durch Sulfosalicylsäure gefällt wird. Die Anfangstrübung gilt als 100%ig. II. Im Serumansatz [0,4 *ccm* (1), 0,5 *ccm* (2), 0,5 *ccm* (4), 0,4 *ccm* (3)[7])] ist (7) durch eine Serummenge ersetzt, die eine gut meßbare Hemmung bewirkt, sonst ist alles wie bei I. III. Im Kontrollansatz [0,4 *ccm*

[1]) Der Eiweißstickstoffgehalt der Probe soll weniger als 2 *mg* betragen. — [2]) Die Literaturstelle ist nicht auffindbar. — [3]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 120ff. (1930). — [4]) Mikrochemie 21, 88 (1936). — [5]) Siehe vor allem B. J. Krijgsman, Ztschrft. f. physiol. Chem. 228, 256 (1934). — [6]) Oder Merck-Darmstadt; Dr. Grübler-Leipzig. — [7]) Entsprechend 0,02 *ccm* ursprünglichen Blutserums.

Wasser, 0,5 *ccm* (2), 0,5 *ccm* (4), 0,4 *ccm* (7)] ist (1) durch 0,4 *ccm* Wasser ersetzt; sonst ist alles wie bei I. Die drei Ansätze werden mit Mikropipetten (wie für die Leukocytenzählung) zusammengestellt. Die Trübungsreagenzien läßt man aus 100teiligen 1 *ccm*-Büretten zufließen. Die Spaltflüssigkeit wird mit 0,3 *ccm*-Präzisionsvollpipetten entnommen, die auf 37° geeicht sind und vor Gebrauch wenigstens 15 min im Thermostaten gestanden haben. Die Ansätze stehen vor dem Zusatz von (1) 10 min in Wasser von 39°. Während des Fermentzusatzes kühlen sie sich auf 37—38° ab. Nach entsprechenden Zeiten werden je 0,3 *ccm* der Spaltflüssigkeiten in Reagensgläschen pipettiert, die bereits 0,6 *ccm* (6) und 0,1 *ccm* Wasser enthalten. Man homogenisiert sogleich vorsichtig, läßt 0,3 *ccm* (5) zufließen und läßt bis zur Messung 15 min stehen. Die Trübung wird im Pulfrichphotometer (Zeiss) gemessen, das mit einem Trübglasprisma mit Eichschein und einer 2,5 *mm*-Planküvette von 1 *ccm* Inhalt ausgestattet ist. Die Trübungen erreichen nach 10 min ihren Höchstwert und bleiben dann wenigstens 30 min bestehen. Man benutzt Vergleichshelligkeit 3, Filter L_2 und rechnet den Mittelwert aus fünf Bestimmungen auf seinen absoluten Trübungswert um. Die Spaltung ist in der ersten Viertelstunde im Serumansatz deutlich rascher als im Spaltansatz, ist schon nach 30 min gehemmt und bleibt in der Folge gegenüber der serumfreien Spaltung immer stärker zurück, bei manchen Krankheiten besonders stark. Dieser Reaktionsverlauf gilt nur für die beschriebenen Ansätze. Die Kontrolltrübungen liegen fast durchweg etwas höher als die entsprechenden Trübungen des Spaltansatzes. Die untere Bestimmungsgrenze für Casein liegt bei 10 γ (Bestimmungsfehler $\pm$2,4%), für Serumeiweiß bei 7 γ. Bei konstanter Verwendung der obenerwähnten Ansätze kann man nach 20—30 klinischen Bestimmungen Mittelwerte für den durchschnittlichen Verlauf der Spaltung berechnen, aus denen man eine Eichkurve konstruiert.

Klinische Methode. Es genügt, wenn neben dem Anfangswert die 1 Stunden- und 2 Stundenwerte in Doppelbestimmungen gemessen werden. Der Zahlenwert des antitryptischen Titers, der für Normalblut etwa 24,5—27,0 beträgt, ergibt sich aus der Differenz der arithmetischen Mittel von 1- und 2 Stundenwert a) für den Spaltansatz und b) für den Serumansatz. Drei Werte von den sechs Doppelbestimmungen gehören zu einer bekannten Eichkurve. Die mittleren Abweichungen betragen $\pm$ 0,3%. Einzelheiten über die Blutentnahme und ein bruchsicheres Versandgefäß für die Blutprobe sind im Original beschrieben.

E. Becker und Cl. Schöpf[1]) arbeiten einen mikrochemischen Nachweis der Pterine in einzelnen Insekten und in verschiedenen Flügelteilen eines Falters aus. Da die Arbeit sehr umfangreich ist, können manche ihrer Abschnitte hier nur angedeutet werden.

I. Mikrochemische Pterinnachweise an reinen Präparaten. 1. Leukopterin[2]). 0,5 *mg* (und weniger) werden im Spitzröhrchen nach

[1]) Ann. der Chem. **524**, 124 (1936). — [2]) Cl. Schöpf und E. Becker, Ann. der Chem. **507**, 266 (insb. S. 284ff.) (1933).

F. Emich[1]) in 0,5 *ccm* heißer 0,1 n-Natronlauge gelöst. Aus der Lösung wird das Leukopterin nach Reinigung mit Tierkohle, Filtration durch ein Trichterchen nach C. Strzyzowski[2]) und Zentrifugieren mit 0,25 *ccm* heißer 2 n-Salzsäure in kennzeichnenden Durchwachsungskrystallen[3]) wieder ausgefällt. Nach Lösen in n-Sodalösung wird abzentrifugiert; aus der klaren, hellgelben, überstehenden Lösung, die unter dem Quarzlicht in der Hitze violettblau fluoresciert[4]), scheiden sich beim Abkühlen die kennzeichnenden hellgelben Sphärokrystalle[5]) des Leukopterinnatriums aus. Mit dem freien Leukopterin werden folgende Bestätigungsnachweise angestellt: 1. Die Murexidreaktion; 2. die heiße Lösung des Leukopterins in 2 n-Ammoniak fluoresciert unter der Quarzlampe tief violettblau und gibt 3. mit ammoniakalischer Silberlösung ein flockiges, hellgelbes, hitzebeständiges Silbersalz. Die Reaktionen 1, 2, 3 ermöglichen eine sichere Unterscheidung des Leukopterins von Harnsäure.

2. Xanthopterin. Zur sicheren Erkennung dienen vor allem das Verhalten bei der chromatographischen Adsorption und die Fluorescenzerscheinungen. A. a) Das Mikroadsorptionsrohr ist eine dickwandige Capillare von etwa 1 *mm* lichter Weite, die am unteren Ende zur Aufnahme eines Wattepfröpfchens etwas erweitert ist und in einem unten eben geschliffenen Fußplättchen endet. An die Capillare ist oben ein Rohr von 4—5 *mm* lichter Weite zur Aufnahme der Probelösung angeschmolzen[6]). Das Rohr wird in üblicher Weise montiert. Bei der chromatographischen Adsorption einer Lösung von Xanthopterin in 0,01%iger methanolischer Salzsäure an Aluminiumoxyd, die sich vor allem für den Nachweis kleinster Xanthopterinmengen[7]) eignet, zeigt sich eine schmale, scharf begrenzte, gelbe Zone, die im Quarzlicht lebhaft gelbgrün fluoresciert. Bei Verwendung von wenig Lösungsmittel und Einhaltung festgelegter Bedingungen kann man kleine Xanthopterinmengen nach der Breite der Zone grob-quantitativ schätzen, vor allem, wenn das Xanthopterin im Gemisch mit anderen Farbstoffen auftritt. Die Erfassungsgrenze ist etwa 1 γ. So lassen sich besonders gut Erythropterinpräparate auf Xanthopteringehalt prüfen: Man löst 100 γ des Präparates in 5 *ccm* methanolischer 0,01%iger Salzsäure und verwendet die ganze Lösung zur Adsorption. Das rote Erythropterin wird im obersten Teil der Säule adsorbiert. Xanthopterin bildet dicht darunter ein gelbes, geschlossenes Band, dessen Höhe am besten im Quarzlicht geprüft wird. — b) Xanthopterin, das in wäßriger 0,004 n-Salzsäure gelöst ist, wird von Aluminiumoxyd viel weniger adsorbiert als unter (a). Adsorbierte Mengen von 0,5—1 γ Farbstoff aus 0,5—1,0 *ccm* Lösung sind nur mehr unter der Quarzlampe durch hell-gelbgrünes Leuchten zu erkennen. Erfassungsgrenze 0,5—1 γ Xan-

[1]) Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 30 (1926). — [2]) Österr. Chem. Ztg. [2] **16**, 123 (1913). F. Emich, a. a. O., S. 46. — [3]) Siehe Cl. Schöpf und E. Becker, a. a. O., S. 277, Abb. 7. — [4]) Siehe W. Koschara, Ztschrft. f. physiol. Chem. **240**, 127 (1936). — [5]) Siehe A. Pictet, Mém. Soc. Sci. Physique Hist. Nat. Genève **37**, 111 (1912). — [6]) Skizze im Original. Siehe auch G. Hesse, Angew. Chem. **49**, 315 (1936). — [7]) Auch wenn als geringer Gemengteil vorhanden.

thopterin/2—5 *ccm* Lösung. Sowohl bei Adsorption nach (a) als nach (b) liegt über der Xanthopterinzone ein blaues Fluorescenzband. — c) Bei etwas größerer Menge Rohfarbstoff kann man diesen nach W. Koschara[1]) in Adsorptionsproberöhrchen aus einer Pufferlösung an Frankonit adsorbieren, waschen und mit Puffer eluieren. Dabei erscheint 1. das typische Verhalten des Xanthopterins gegenüber Frankonit, 2. erhält man eine hochgereinigte Versuchslösung. — B. Mikrochemischer Nachweis des Xanthopterins: Löst man einige γ Substanz in der Kälte oder unter schwachem Erwärmen in 20%iger Schwefelsäure und betrachtet die Lösung unter der Quarzlampe, so findet man schwache, aber deutliche Rotfluorescenz[2]). — C. Aus etwa 1—2 *mg* der durch Umfällen mit Natriumacetat aus salzsaurer Lösung gereinigten Substanz kann man das β-Bariumsalz im Spitzröhrchen darstellen: Kennzeichnende, feine, zu garbenartigen Büscheln vereinigte Nadeln[3]).

3. Eine sichere mikrochemische Unterscheidung des Chrysopterins von Xanthopterin ist bisher unmöglich.

4. Kleine Erythropterinmengen lassen sich am sichersten durch Adsorption aus schwach salzsaurer Lösung an Aluminiumoxyd erfassen. Für die Bearbeitung eines unbekannten natürlichen Farbstoffgemisches ist die Adsorption aus wäßriger 0,004 n-Salzsäure der aus methanolischer Salzsäure vorzuziehen. (Im ersten Fall wird die klare Farbstoffzone mit 0,004 n-Salzsäure entwickelt.) Man kann die samtbraune Quarzlichtfluorescenz des Erythropterins neben der schön orangeroten Farbe, die das Adsorpt im Tageslicht zeigt, nur nach Adsorption aus wäßriger Salzsäure erkennen. Die Erfassungsgrenze beträgt etwa 5 γ Erythropterin/5 *ccm*.

II. Mikrochemischer Nachweis der Pterine in Insekten. 1. Ein weißes, gelbes oder rotes Insektenpigment ist einer makro- und mikroskopischen morphologischen Vorprüfung zu unterziehen. 2. Vorbehandlung des Insektenmaterials. a) Sind nur die Flügel pigmenthaltig, so werden sie mit Äther entfettet, dann mit heißem Alkohol behandelt, und zwar am besten knapp vor der Extraktion. b) Ist das Pigment in der Hypodermis des Rumpfes eingelagert, so werden die pterinführenden Integumentstücke von frischen, unmittelbar nach dem Fang in absoluten Alkohol gebrachten Tieren mit der Pinzette von anhaftendem Gewebe gereinigt, mit Äther entfettet und kurz mit Alkohol gekocht. 3. Extraktion der Pterine und allgemeine Richtlinien der Untersuchung. Das Pigment wird in der Kälte 2mal mit 0,5 n-Ammoniak extrahiert, nötigenfalls noch einmal mit 2 n-Ammoniak. Die vereinigten Auszüge werden klar zentrifugiert und im Exsiccator über Ätzkali und Schwefelsäure eingedunstet. Ist das Pigment farblos und in 2 n-Salzsäure in der Kälte unlöslich, so prüft man direkt auf Leukopterin. Ist das Pigment gelb, so gelingt der Xanthopterin-

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **239**, 89 (1936); **240**, 127 (1936). — [2]) W. Koschara, Ztschrft. f. physiol. Chem. **240**, 127 (vor allem S. 131) (1936). — [3]) Einzelheiten siehe bei Cl. Schöpf und E. Becker, a. a. O., S. 277, Abb. 2.

nachweis mittels Adsorption schon bei Verarbeitung von nur einem oder zwei Tieren. Ist im Gemisch auch Erythropterin zu erwarten, so kann man den Trockenrückstand des Rohauszuges so behandeln, wie im Beispiel „Verteilung des Erythropterins auf den Flügeln von *Gonepteryx rhamni*". (Siehe nachstehend!) Stehen etwa 10—20 *mg* Rohfarbstoff zur Verfügung, so kann man einen Trennungsgang anwenden, der eine Abänderung der bei Großaufarbeitungen angewendeten Fraktionierung darstellt. Das Verfahren ist im Original durch ein Beispiel ausführlich erläutert.

III. Von den übrigen Beispielen für den mikrochemischen Pterinnachweis in Insekten soll hier nur ein einfacheres wiedergegeben werden: Verteilung des Erythropterins auf den Flügeln von *Gonepteryx rhamni* (Citronenfalter). 20 orangerote „Discoidalflecke" von den Flügeln von 6 Männchen werden mit dem kleinsten Korkbohrer ausgestochen und mit wenig 0,5 n-Ammoniak ausgezogen. Ebenso werden 20 Ausstiche aus den rein gelben Teilen derselben Flügel behandelt. Der Eindunstungsrückstand des Fleckenauszugs wird mit 1 *ccm* wäßriger 0,004 n-Salzsäure aufgenommen und im Mikroadsorptionsrohr durch Aluminiumoxyd gesaugt; dann wird mit 0,75 *ccm* 0,004 n-Salzsäure nachgewaschen. Unter einer grauen Zone tritt ein orangerotes Band von Erythropterin auf (unter der Quarzlampe braun). Darunter ist die Säule im Tageslicht fast weiß. Im Quarzlicht tritt unter dem Erythropterin die blaue Fluorescenz eines Zersetzungsproduktes, dann die gelbgrüne Xanthopterinzone bis zum Unterende der Säule auf. Bei der ebenso ausgeführten Adsorption des Auszugs aus den 20 gelben Ausstichen erscheinen dieselben Zonen, aber die des Erythropterins ist viel schwächer.

In *Ascalaphus*-Arten findet sich ein amorphes, wenig kennzeichnendes, hellbraunes sowie ein krystallisiertes Pterin. Seine farblose sodaalkalische Lösung fluoresciert unter der Quarzlampe hellblau; es liefert mit ammoniakalischer Silbernitratlösung kein Silbersalz, sondern reduziert sie. Das weiße Natriumsalz krystallisiert in feinen, meist zu radiären Kugeln vereinigten Nadeln und gibt deutliche Murexidreaktion. In *Lasiopticus pyrastri* findet sich ein anderes farbloses Pterin, dessen sodaalkalische Lösung im Quarzlicht violett fluoresciert und dessen Natriumsalz lebhaft glitzernde weiße Krystallblättchen bildet. Das Pterin wird durch ammoniakalische Silbernitratlösung gefällt.

An Hand dieser Mikromethodik werden zahlreiche gelb gezeichnete Vertreter aller Insektenordnungen untersucht. P. Haas.

Druckfehler-Berichtigung.

Im Heft 9/10 dieses Bandes muß es S. 365, Zeile 7/8 von oben heißen: „(womit bei einem p_H-Wert von etwa 5,5 gerechnet werden kann)" statt „(wobei mit einem p_H-Wert von etwa 5,5 gerechnet werden kann)".

Namen- und Sachverzeichnis

zum 111. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abderhalden, E. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 13, Heft 7, Lieferung 462; 158 [L].

Acree, S. F. siehe Wingfield, B.

Adcock, F. Gerät zum Heben und Senken der Temperatur eines Laboratoriumsofens 285.

Adlersberg, D. und Minibeck, H. Bestimmung der Hippursäure in biologischen Flüssigkeiten 458.

Adnot, A. Bestimmung der Eiweißkörper des Blutserums 237. — Siehe auch Merklen, P.

Akiyama, T. Adsorptionsindikatoren für die Titration von Bromid in schwach alkalischer Lösung 196.

Akiyama, T. und Mine, Y. Chlorphenolrot als Indikator für die Titration von Jodiden und Rhodaniden 196.

Akiyama, T. und Yabe, S. Über Adsorptionsindikatoren bei der Titration von Chloriden mit Silbernitratlösung 196. — Volumetrische Bestimmung von Kaliumrhodanid 197.

Albrecht, A. J. siehe Langley, W. D.

Allen, H. O. siehe Hurd, L. C.

Ambler, J. A. Bestimmung von labilem organischen Schwefel in Zuckern 290.

Ambler, J. A., Snider, J. B. und Byall, S. Bestimmung von Sulfaten, Sulfiten und Aldehydsulfiten in weißem Zucker 288.

Ammer, G. siehe Schruf, R.

Ammon, R. und Hinsberg, K. Bestimmung von Phosphaten für biochemische Zwecke 31.

Anbroch, Z. A. siehe Korenman, I. M.

Andrejew, J. A. und Neuman (Nejman), M. B. Mikrobestimmung von Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Äthylen und Acetylen 409.

Armstrong, W. D. Mikrobestimmung von Fluor 432.

Arnoux, M. Bestimmung von Magnesium in biologischem Material 224.

Arnu, C. Prüfung von Kokskohlen mittels des Dilatometers 303. — Dilatometer zur Kohlenprüfung 303.

Arreguine, V. und García, E. D. Darstellung von β-Methylumbelliferon aus Resorcin und Acetessigester 230.

Asmanow, A. Über die Oxydation des zweiwertigen Chroms 364.

Astapenja, P. W., Gedroitz, A. I. und Selkina, S. S. Bestimmung von Paraffin- und Spindelöldämpfen 118.

Babitsch, S. Bestimmung von Veronal, Luminal und Medinal 450.

Babler, B. J. siehe Schwoegler, E. J.

Backeberg, O. G. Mariottesche Flasche für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung nach Pregl 412.

Badum, E. und Leilich, K. siehe Foerst, W.

Baerts, F. und Vandewijer, R. Bestimmung Furfurol liefernder Substanzen in den Produkten der Zuckerfabriken 220.

Baeyer, A. und Villiger, V. Über die Carosche Säure 49.

Bailhache, G. Molybdänblau 422.

Ball, T. R. Prüfung der Allisonschen magneto-optischen Analysenmethode 271.

Bang, I. Bestimmung des Blutfettes 312.

Banta, C. siehe Ekeley, J. B.

Baranov, A. und Mott, R. A. Bestimmung des Stickstoffs in Brennstoffen 404.

Barinowa, O. D. siehe Wassiljew, K. A.

Barrenscheen, H. K. Extraktionsapparat 459.
Barrett, J. F. Mikroprobe auf Aceton im Harn 311.
Bartsch, K. Bestimmung von Barium und Calcium 342.
Bary, L. Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasen 107.
Baschkirow, A. N. und Kosteljanskaja, S. G. Kohlenstoffbestimmung in Schwelkoks 45.
Baumann, E. J. Oxydation von organischem Material 315.
Baur, E. Nachweis von Bleichschäden 202.
Bayer, A. R. Prüfung der Entstehungsursache von Harzablagerungen in Rohrleitungen 42.
Bayer, R. Zur Aufspaltung des Pyridins 385.
Beams, J. W. und Haynes, F. B. Ultrazentrifuge für Gase und Dämpfe 119.
Beck, G. Mikronachweis von Gallium 355.
Becker, E. siehe Schöpf, Cl.
Becker, E. und Schöpf, Cl. Mikronachweis der Pterine in Insekten 461.
Becker, G. A. siehe König, W.
Behre, J. A. Mikrobestimmung von Aceton im Blut 229.
Bell, R. M. siehe Jeppesen, M. A.
Benedetti-Pichler, A. A. und Spikes, W. F. Mikronachweis von Beryllium 175. — Isolierung von Thalliumspuren aus menschlichem Gewebe 317. — Qualitative Mikroanalyse der Thalliumgruppe 352.
Beránek, Z. siehe Šimek, B. G.
Berger, E. Über die Angreifbarkeit von Gläsern 299.
Berisso, B. siehe Martini, A.
Bernstein, S. S. siehe Wolynetz, M. I.
Berthet, M. Aufschluß und Analyse von Chromit 365.
Beukema-Goudsmit, M. und Potjewijd, T. Prüfung von Cresolum crudum 454.
v. Beznák, A. Bestimmung der Hippursäure im Urin 458.
Bhatia, S. L. Zur Ausführung der Elektrotüpfelanalyse 352.
Bierry, Magdeleine siehe Dumazert, Chr.
Bierry, Magdeleine und Dumazert, Chr. Mikro-Lactosebestimmung in Milch 213.
Bigg, P. H. Automatische Quecksilberpipette 285.
Biilmann, E. Salzfehler der Chinhydronelektrode 102.
Billenheimer, E. C. siehe van Deripe, F. N.
Birjukow, D. P. Schnellbestimmung der Trockensubstanz in Gemüse und der Gesamtacidität in Tomaten 374.
Blanc, P. Mikro-Kjeldahldestillationsapparat 412.
Blayden, H. E. und Riley, H. L. Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks 44.
Bloor, W. R. Trennung der Lipoide 313.
Blount, B. K. Apparat zum Umkrystallisieren kleiner Substanzmengen 411.
Bodmer, G. Bestimmung von Harznebeln in Stadtgas und ähnlichen Gasen 43.
Bogomolow, W. J. siehe Chotinski, J. S.
Bogorodski, A. J. und Troitzki, M. W. Maßanalytische Bestimmung von Thallium 10.
Bolliger, A. Bestimmung von Pikrolonsäure in organischen Pikrolonaten 124. — Bestimmung von o-Nitrophenolen 124. — Mikrobestimmung von Calcium 430. — Mikrobestimmung von Magnesium 430.
Booth, C. F. siehe Jenkins, R. L.
Bosch, F. siehe Cuvelier, B. V. J.
Bossin, A. G. und Shilkina, M. M. Bestimmung von Blei in Zinnlegierungen 23.
Bothe, W. und Wollschitt, H. Neue Geräte für direkte und indirekte Calorimetrie 158 [L].
Botscharowa, L. I. Bestimmung von Blei in Verzinnungen 447.
Boughton, W. A. Vakuumdichtheitsprüfung eingeschliffener Glashähne und -verbindungsrohre 285.
Boye, E. Bestimmung des Blausäuregehaltes im Leuchtgas 39. — Bestimmung des Gehaltes an Berliner Blau in Gasreinigungsmassen 40.
Brard, D. Nachweis und Bestimmung von Chrom in Chromleder 376.
Brendel, C. siehe Spengler, O.
Le Breton, E. siehe Merklen, P.

Bright, H. A. siehe Fowler, R. M.
Brill, R. und Halle, F. siehe Foerst, W.
Brindle, H. und Rowson, J. M. Untersuchung von Traganthschleim und Wertbestimmung von Traganthgummi 451.
Britt, L. C. Untersuchung der Schwefelsalbe 456.
Britton, S. C. Elektrolytische Prüfung von Zinküberzügen auf Drähten 448.
Broche, H. und Nedelmann, H. Laboratoriumstrommel zur Prüfung der Festigkeit von Koks 215.
Brohm, K. und Frohwein, Erika. Nachweis von durch Säuerung entfärbten künstlichen Eigelbfarbstoffen in Milchspeiseeis 444.
de Brouckère, Lucia und Gillet, A. Bestimmung kleiner Wassermengen 284.
Brown, D. J. siehe Schomaker, V.
Brown, W. Temperaturkontrolle in geschlossenen Behältern 284.
Brown, W. S. und Jones, J. H. Vergleichsweise Bestimmung der Zündtemperaturen von Koksen unter verschiedenen Bedingungen 45.
Bruce, W. F. Analyse des von Bac. aertrycke entwickelten Gases 239.
Brukl, A. Mikrobestimmung von Antimon 430.
Brzustowska, H. siehe Świetosławski, W.
Bürgin, E. siehe Streuli, M.
Büttner, K. siehe Pfleiderer, H.
Buller, E. L. siehe Jones, D. J.
Burawoy, I. siehe Hein, Fr.
Bureau of Mines. Gerät zur Prüfung der Verkokungseignung von Kohlen 214.
Butkevič, V. S. und Gajevskaja, M. S. Colorimetrische Bestimmung von Glucose und Lävulose 123.
Byall, S. siehe Ambler, J. A.
Bysstritzkaja, S. J. siehe Teletow; I. S.
Bytschkow, M. K. und Iwanowa, A. I. Bestimmung von Kieselsäure in den Schlacken von Kupferschmelzen 449.

Campbell, A. W. siehe Daggett, Wanda L.
Cantoni, O. Mikrobestimmung von Aceton im Blut 228. — Mikrobestimmung der einzelnen und der gesamten Acetonkörper im Blut 229.
Carlberg, J. J. Potentialmessungen mit der Glaselektrode 22.
Chanoz, M., Florence, G. und Perrottet, P. Diffusionspotentiale und ihre Berechnung 105.
Chemikerzeitung. Säure- und laugenfeste Elektrowärmgeräte aus Hartporzellan 286.
Chlopin, N. J. Untersuchung der Schutzüberzüge auf Stahl und Eisen 372.
Chmielewska, Irena. Rubrobrassicin (Anthocyanfarbstoff aus Rotkohl) 273.
Chotinski, J. S. und Bogomolow, W. J. Gleichzeitige Bestimmung des Asche- und Schwefelgehaltes in Kohle 137.
Chovin, P. und Gion, L. Bestimmung von Schlagwetter- oder Kohlenoxydgehalt in der Atmosphäre 110. — Bestimmung von Kohlendioxyd in der Atmosphäre und in Verbrennungsgasen 110.
Christensen, E. V. Bestimmung von Arsen in Arzneimitteln 151.
Cieciorra, H. und Dawihl, W. Fortschritte auf dem Gebiet der Wolfram-Wendelöfen 285.
Cimerman, Ch. siehe Wenger, P.
Claraz, M. siehe Kling, A.
Clarke, B. L. und Hermance, H. W. Apparat zur elektrolytischen Bestimmung kleiner Metallmengen in großen Lösungsmengen 410.
de Clerck, J. Gefäß zur Probenahme unter Luftabschluß 108.
Cliquet-Pleyel, R. Die Praxis des p_H-Messens 104.
Cocking, T. T. Die Praxis des p_H-Messens 104. — Bestimmung von Arsen und Quecksilber in Donovan-Lösung 152.
Cohen, S. und Oesper, R. E. Oxydations-Reduktions-Indikatoren für Dichromat 194.
Cohn, W. M. Technische Viscositätsmessung von geschmolzenem Feldspat und Gläsern 299.
Colbeck, E. W., Craven, S. W. und Murray, W. Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse in Stahl und Eisen 371.
Cole, H. A. siehe Mc Millan, W. A.
Coleman, D. A. siehe Zeleny, L.
Collé, H. siehe Stirm, K.

Conard, Ch. R. Kohlendioxydentwicklung aus fester Kohlensäure (Trockeneis) 284.
Cooper, S. R. und Tulane, V. J. Verwendung von 4-Nitrobrenzcatechin als Indikator in der Acidimetrie und Alkalimetrie 193.
Copeland, L. E. siehe Magraw, D. A.
Coquoin, R. und Lupu, R. Mikrobestimmung der Acetessigsäure in Körperflüssigkeiten 230.
de Cori, P. Verwendbarkeit des metallischen Calciums in der Gasanalyse 115.
Coufalik, F. siehe Šimek, B. G.
Coupechoux, R. siehe Kahane, E.
Courtois, J. Bestimmung von Phosphaten neben Pyrophosphaten 32. — Bestimmung von Phosphaten neben Arsenaten 33. — Zur Trennung der Arsenate von Phosphaten 34.
Cox, A. B. Einstellung von 0,001 n-Jodlösungen 274.
Craven, S. W. siehe Colbeck, E. W.
Crossley, H. E. Bestimmung des Stickstoffs in Kohlen 139.
Cullen, G. E. und van Slyke, D. D. Bestimmung von Stickstoff in biologischen Substanzen 235.
Mc Cullough, R. siehe Jenkins, R. L.
Čůta, F. und Kámen, K. Universalindikator für den p_H-Bereich von 1,2 bis 12,7 194.
Cuvelier, B. V. J. und Bosch, F. Zum Mikronachweis von Quecksilber 26.
Czyzewsky, B. siehe Kühl, H.

Dackweiler, H. Darstellung analytischer Resultate 105.
Dadieu, A. siehe Foerst, W.
Daggett, Wanda L., Campbell, A. W. und Whitman, J. L. Potentiometrische Bestimmung von Zuckern 294.
Damköhler, G. Über die Adsorption von Stickstoff-Argon-Gemischen 162.
Dattler, G. siehe Schwab, G. M.
Davidson, Ch. siehe Giragossintz, G.
Davis, C. W. Trennung der Platinmetalle 326.
Davis, J. D. siehe Reynolds, D. A.
Dawihl, W. siehe Cieciorra, H.
Dawson, S. E. und Hanks, F. T. Feuchtigkeitsbestimmung von Formsanden 283.
Dearing, W. C. siehe Hovorka, F.
Demenier, G. Bestimmung der Eiweißkörper des Blutserums 237. — Siehe auch Servantie, L.
Denigès, G. Perlenreaktionen auf Mangan 26. — Bestimmung von Glucose 123. — Mikronachweis von Glykokoll mittels Phosphorwolframsäure 234. — Molybdänblau 422.
Denis, W. siehe Folin, O.
Déribéré, M. Anwendung von p_H-Messungen auf geologischem Gebiet 104. — Bestimmung des aktiven Chlors in Bleichprodukten 145. — Zwei neue Fluorescenz-Indikatoren 197.
van Deripe, F. N., Billenheimer, E. C. und Nitardy, F. W. Zum Nachweis von Aldehyden 452. — Reaktion auf Aldehyde in Äther 453.
Deschalit, G. Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks 43.
Deschalit, G. I., Prosswirina, N. M. und Gurewitsch, A. B. Phosphorbestimmung in Kohle und Koks 143.
Deschaseaux, R. siehe Velluz, L.
Dick, J. Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kupfers 260.
Dick, J. und Rădulescu, A. Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kupfers und zu seiner Trennung von Blei 394.
Dieterich, H. siehe Gangl, J.
Dietrich, K. und Schmitt, Karl. Eine einfache und rasche Bestimmung des Eisens in Aluminiumlegierungen mit dem Polarisationsphotometer „Leifo“ 176.
Dietzel, A. Spektralanalytische Glas- und Rohstoffuntersuchungen 297.
Dietzel, R. und Siegert, M. Nachweis von Arsen in Arzneimitteln 151.
Ditz, H. Nachweis oxydierter Cellulose mit Neßlers Reagens 201.
Ditz, H. und Ullrich, Fr. Reaktion von Oxycellulose mit Neßlers Reagens 201.
Döring, Th. Der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Genauigkeit der Chrombestimmung in Stählen nach dem Persulfat-Silbernitrat-Verfahren 49.
Domański, J. siehe Jablczynska-Jedrzewska, Hanna.
Dombrovsky, P. Zur Reaktionsfähigkeit von Koks 44.

Doneen, L. D. Mikro-Stickstoffbestimmung in Pflanzenmaterial 239.
Dorfman, W. A. Wasserstoffelektrode für kleinste Flüssigkeitsmengen 100.
Drewski, K. Potentiometrische Bestimmung der Jodzahl 438.
Dreyspring, C. Zur Bewertung feingemahlener Rohphosphate nach der Citronensäurelöslichkeit 146.
Drilhon, A. siehe Florence, G.
Driver, W. B. siehe Peters, F. P.
Dru, R. Bestimmung des p_H-Wertes mittels des Verfahrens „Ionoscrib" 109.
Dubowitzkaja, S. I. siehe Jolsson, L. M.
Dubrisay, R. und Gion, L. Bestimmung von Kohlendioxyd in Luft 112.
Dubrisay, R., Latuma, H. und Pavlowsky, M. Haltbarkeitsprüfung von Gläsern und Glasuren 298.
Dubský, J. V. und Krametz, E. Mikronachweis von Beryllium 360.
Dumanski, A. und Tschapek, M. Kolloidchemische Untersuchungen über den Wassergehalt von Torf 46.
Dumazert, Chr. siehe Bierry, Magdeleine.
Dumazert, Chr. und Bierry, Magdeleine. Quecksilber-Cadmium-Reagens zur Untersuchung von Milch 213.
DVM siehe VDI.

Eckardt. Volumbestimmung des Backversuches 373.
Eckert, A. Beschleunigung des Kjeldahl-Verfahrens durch Zusatz von Schwefel 403.
Edmonds, S. M. siehe Walden jun., G. H.
Eggert, J. und Hock, L. Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 4. Auflage 190 [L].
Egidius, Th. F. siehe Gleditsch, Ellen.
Eiduks, J. Reinheitsgradbestimmung technischer Gipsproben 299.
Ekeley, J. B. und Banta, C. Darstellung von Metallphthalaten 354.
Elek, St. D. Zerlegbares Zentrifugierröhrchen für gravimetrische Bestimmungen 411.
Ellis, S. B. und Kiehl, S. J. p_H-Messungen in ungepufferten Lösungen mit Hilfe der Glaselektrode 94. — Verfolgen des Reinigungsvorgangs beim Destillieren von Wasser mittels einer Glaselektrode 96.
Epstein, A. K., Reynolds, M. C. und Harris, B. R. Bestimmung der Festbestandteile in flüssiger Eimasse 443.
Erbring, H. siehe Lloyd, J. U.
Erdös, J. Apparat zur Wasserbestimmung in pharmazeutisch-chemischen Materialien 155. — Wasserbestimmung in kleinen Substanzmengen 223.
Erdös, J. und Pollák, Lili. Mikro-Extraktionsapparat für die Bestimmung der in Alkohol-Äther löslichen Lipoide 313.
Ernst, Th. und Hörman, H. Bestimmung von Molybdän, Nickel und Vanadin im Meerwasser 425.
Escolar, Carmen G. Schnellbestimmung von Arsen in Medikamenten 152.
Esenwein, P. siehe Schläpfer, P.
Evans, J. G. Bewertung von Netzmitteln im Laboratorium 377.
Evers, N. Nachweis von Erdnußöl in Oliven- und Mandelöl 212.

Fabre, R. Actualités Scientifiques et Industrielles. Leçons de Toxicologie. Nr. 306. XII. Phosphore. Acides et Alcalis. Marche Générale de l'Expertise 317 (L).
Fales, H. A. siehe Yagoda, H.
Farkas, A., Farkas, L. und Rideal, E. K. Bestimmung von schwerem Wasserstoff mit Hilfe der Mikro-Wärmeleitfähigkeitsmethode 115.
Farkas, L. siehe Farkas, A.
Feigl, F. Tüpfelreaktion zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen 350. — Siehe auch Leitmeier, H.
Feigl, F. und Uzel, R. Mikronachweis von Kupfer, Tellursäure, Perjodsäure und Kobalt 358.
Fejlek, L. Bestimmung des Teergehaltes in rohem Generatorgas 118.
Ferramola, R. siehe Vanossi, R.
Ferrell siehe Parker.
Ferris, C. A. siehe Hoskins, W. M.
Fijalkowski, C. siehe Pfanhauser, J.

Fine, J. Gleitende Glasschliffverbindung 282.
Finkelstein, D. N. siehe Raspopow, S. I.
Fischer, Emil. Darstellung von Glucosazon 382.
Fischer, O. siehe Schwarz, G.
Flaschenträger, B. Absorptionsröhrchen zur Mikro-Stickstoffbestimmung 38.
Fleetwood, C. W. siehe Wood, L. J.
Flieg, O. Erfassung der Qualität von Gemüsen mittels chemischer, physikalischer und biologischer Wertzahlen 374.
Florence, G. siehe Chanoz, M.
Florence, G. und Drilhon, A. Halter für die Antimonelektrode 103.
Foerst, W. Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium 270 [L].
Foerster, F. und v. Sahr, E. Zur Steinkohlengas-Entschwefelung 39.
Folin, O. und Denis, W. Bestimmung von Aceton im Blut 229.
Fowler, R. M. und Bright, H. A. Einstellung von Permanganatlösungen mit Natriumoxalat 274.
Fraenckel, P. Alkoholbestimmung in biologischem Material 226.
Francis, M. Gebrauchsfähigkeit des Mc Leod-Manometers auch für nicht ideale Gase 282.
Fraps, G. S. Bestimmung von Salz und Melasse in Mischfutter 147.
Frauenhof, H. Bestimmung gesundheitsschädlicher Gase, besonders von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff 117.
Fresenius, R. und Neumüller, F. Ein Apparat zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Carbonaten und in kohlensäurehaltigen Mineralwassern 265.
Freye, H. A. Fortschritte im Bau chemisch-technischer Laboratoriumswaagen 281.
Freytag, H. Über einen neuen Nachweis sulfonierter Öle mit Hilfe des Pyridins 385. — Pyridinaufspaltung mittels Benzoylchlorids 385.
Freytag, H. und Mitarbeiter. Pyridinaufspaltung durch UV-Strahlen 391.
Friedmann, E. Über die Allwördensche Reaktion 382.
Friedrich, A. Mikrobestimmung von Methoxyl 36.
Fritz, H. Einige neue Ausführungsformen der Elektrotüpfelanalyse 351.
Frohwein, Erika siehe Brohm, K.
Fryling, Ch. F. und Tooley, F. V. Mikrobestimmung von Eisen 427.
Furman, N. H. und Murray, jun. W. M. Maßanalytische Bestimmung von Molybdaten 419.
Furter, M. Mikroverfahren zur Verseifung von Estern 129.

Gagnant, M. L. Gasanalytische Meßgeräte 119.
Gajevskaja, M. S. siehe Butkevič, V. S.
Gamble. Bestimmung von Silicium in Aluminium und Al-Legierungen 288.
Gangl, J. und Dieterich, H. Mikrobestimmung von Arsen 317.
Gaponenkow, T. K. Bestimmung von Pektinsäure und Araban in Pektin 444.
García, E. D. siehe Arreguine, V.
Gardiner, W. C. und Sanders, H. L. Zur p_H-Messung mit der Glaselektrode bei erhöhter Temperatur 98.
Garey, R. siehe Henwood, A.
Garman, R. L. siehe Mouquin, H.
Garratt, D. C. Bestimmung von Blei in Nahrungsmitteln und biologischem Material 24.
Gattermann, L. Die Praxis des organischen Chemikers. 25. Auflage 34 [L].
Gauzit, J. Untersuchung des atmosphärischen Ozons 113.
Gedroitz, A. I. siehe Astapenja, P. W.
Gehlen, H. siehe Paneth, F.
Geiger, G. siehe Rappaport, F.
Gerlach, W. Anwendung der Spektralanalyse zu Glas- und Rohstoffuntersuchungen 297.
Gerritz, H. W. Verhütung des Schäumens bei Rohfaserbestimmungen 380.
Giese, H. siehe Schwarz, R.
Gietz, C. E. und Sa, A. Über die analytische Anwendungsmöglichkeit des 5-Methyl-8-oxychinolins 271.
van Giffen, H. J. Bestimmung von Arsen in Arzneimitteln 153.

Gigli, T. Nachweis von Jodzusätzen in Nahrungsmitteln 375.
Gilchrist, R. Trennung der Platinmetalle 327.
Gildea, E. F. siehe Man, E. B.
Gillet, A. siehe de Brouckère, Lucia.
Gion, L. siehe Chovin, P.; Dubrisay, R.
Giragossintz, G., Davidson, Ch. und Kirk, P. L. Mikro-Blutzuckerbestimmung 457.
Gleditsch, Ellen und Egidius, Th. F. Mercurosalze und deren Amidoverbindungen 25, 203.
Goldenberg, J. D. Bestimmung von Schwefeldioxyd in Luft 117.
Golz (Holz), R. Pipette für genaue Volumenbestimmung bei Titrationen 275.
Gorbach, G. und Kadner, R. Mikrogravimetrische Fett- und Cholesterinbestimmung im Blut 231.
Gorjajew, M. Abhängigkeit der Viscosität des Butterfettes von der Temperatur 210.
Gounell siehe Marino.
Graap, E. Potentiometrische Bestimmung von Zuckern 294.
Graf, E. K. siehe Jolsson, L. M.
Grant, J. und Meggy, F. A. Natriumdiäthyl-dithiocarbamat als Reagens für Mikrokrystallreaktionen 349.
Grassi, G. Darstellung von krystallinischem Nickeloxalat 37.
Graulich, W. Zur Bestimmung von Platin 324.
Green, L. W. und Schoetzow, R. E. Nachweis von Arsen in Arzneimitteln 151.
Griebel, C. Nachweis von Vanillin 391.
Grifzow und Rakow. Titrimetrische Bestimmung der Zusätze in Zementen 219.
Grinling, G. N. Nachweis von Aprikosenkernöl in fettem Mandelöl 212.
Groscurth, G. siehe Havemann, R.
Gross, R. E. siehe Kossel, A.
Großfeld, J. Fettbestimmungen mit bestimmter Lösungsmittelmenge 206. — Nachweis geringer Mengen Butterfett neben Cocosfett 210. — Zur Berechnung des Eidottergehaltes aus der Gesamtphosphorsäure und Lecithinphosphorsäure 443.
Groves, L. G. Bedeutung der Glaselektrode für die p_H-Bestimmung 20.
Grün, R. und Obenauer, K. Bestimmung von Kalkhydrat in Zement und Zementmischungen 218.
Guichard, M. Molybdänblau 422.
Gurewitsch, A. B. siehe Deschalit, G. I.
Gutehoffnungshütte - Konzern, Mitteilung 447 [L].
Gutman, S. M. und Piradjan, T. W. Bestimmung von Vanadin in chromhaltigen Stählen 121. — Bestimmung von Vanadin in der Schlackenanalyse 121.
Hämmerle, W. siehe Mohler, H.
Hahn, Fr. L. Bestimmung kleinster Mengen flüchtiger Bromide 319.
Haitinger, M. Ultraviolett-Bogenlampe 189. — Die Fluorescenzanalyse in der Mikrochemie 269 [L].
Halden, W. Mikro-Extraktionsverfahren nach G. Gorbach 231.
Halle, F. siehe Brill, R.
Hallström, P. Feuchtigkeitsbestimmung 283.
Hamann, G. siehe Rupp, E.
Hammett, L. P. siehe Walden jun., G. H.
Hanks, F. T. siehe Dawson, S. E.
Hanner, J. P. siehe Wilson, W. R.
Hansen, A. Bestimmung des Ammoniakgehaltes in Trinkwasser 183.
Hansen, A. E. siehe Wilson, W. R.
Harada, M. Bestimmung von Limonit und Hämatit in verwitterten Basalten 220.
Harden, A. und Norris, R. V. Vergärung von Galactose durch Hefe und Hefesaft 57.
Harden, A. und Young, W. J. Die Funktion der Phosphate bei der alkoholischen Gärung 58.
Harger, R. N. Mikro-Alkoholbestimmung in biologischem Material 226.
Harms, J. und Jander, G. Konduktometrische Bestimmung von Phosphaten 30.
Harris, B. R. siehe Epstein, A. K.
Hartley, G. S. Actualités Scientifiques et Industrielles. The Colloidal State. Exposés Publiés sous la Direction de F. G. Donnan. Nr. 387, II. Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts 35 [L].

Hassid, W. Z. Stickstoffbestimmung im Weizen 373.
Haux, R. siehe Leclerc, E.
Havemann, R. und Groscurth, G. p_H-Messung an Körperflüssigkeiten 159.
Haynes, F. B. siehe Beams, J. W.
Heaven, H. St. siehe Lambert, B.
Hein, Fr., Burawoy, I. und Schwedler, H. Über Molybdänblau 422.
Heinrich, F. und Petzold, F. Vermehrte Anwendung von Oberhitze im analytischen Laboratorium 286.
Heinz, H. J. siehe Leithe, W.
Heinze, R. und Marder, M. Über die Genauigkeit der Bestimmung des Kreosotgehaltes von Teerölen 300.
Hellmann, H. Einführung in die Quantenchemie 407 [L].
Hennig, H. Zur Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung 35. — Siehe auch Weygand, C. — Mikrobestimmung von Sauerstoff in organischen Substanzen 37.
Henwood, A. und Garey, R. Selen als Katalysator bei der Oxydation organischer Substanz mit Schwefelsäure 405.
Hermance, H. W. siehe Clarke, B. L.
Herzfeld, E. Bestimmung von Glucose 123.
Herzig, J. und Zák, J. Bestimmung von Chlor in Futtermitteln 147.
Hesse, G. Chromatographische Analyse 462. — Siehe auch Foerst, W.
Heukers, R. Th. siehe Münch, A. P. W.
Heuss, R. Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen 404.
Heymann, E. Actualités Scientifiques et Industrielles. The Colloidal State. Nr. 396. III. The Sol-Gel Transformation 270 [L].
Hibbott, H. W. und Wheeler, R. V. Zersetzungstemperatur bituminöser Kohlen 216.
Hill, W. L. siehe Whittaker, C. W.
Hinsberg, K. siehe Ammon, R.
Hock, L. siehe Eggert, J.
Höltje, R. und Schlegel, H. Analyse armer Zinnerze 198.
Hönn, C. siehe Kraft; Schmidt, E.
Höppner, K. Neuer Mischindikator an Stelle von Methylorange für die Titration von Carbonaten 193.
Hörman, H. siehe Ernst, Th.
Hoffmann, E. siehe Jenkner, A.
Holthaus, C. Nachprüfung der Aschebestimmung von Steinkohlen bei Änderung der Veraschungstemperatur zwischen 500 und 1000° 136.
Holz, R. siehe Golz, R.
Holzer, H. und Zaussinger, E. Ein Arbeitsgang zur Feingehaltsbestimmung von Schmuck-Platinlegierungen 321.
Horkheimer, P. Haltbarkeit von 0,1n-Natriumthiosulfatlösungen 274.
Hoskins, W. M. und Ferris, C. A. Mikrobestimmung von Fluor 432.
Hovorka, F. und Dearing, W. C. Salzfehler und Normalpotential der Chinhydronelektrode 102.
Hradecky, K. Zur Bestimmung von Platin 324.
Hughes, W. S. Glaselektrode 95.
Hurd, L. C. siehe Schwoegler, E. J.
Hurd, L. C. und Allen, H. O. Bestimmung von Molybdän 29.
Husung, E. Adsorptionsversuche von Gasen mit verschiedenen Spezialkohlen 118.

Ingraham, D. C. und Simpson, T. H. Refraktometrische Methoden zur Ölbestimmung in Cocos- und Sesamkuchen 208.
Ishimaru, S. Haltbarkeit eingestellter Lösungen von Oxalsäure und von Natriumoxalat 274.
Ivanovszky, L. Ausputz-, Färbe-, Glanz- und Schmiermittel für Leder. Bohnermassen 448 [L].
Iwanowa, A. I. siehe Bytschkow, M. K.

Jablczynska-Jedrzewska, Hanna. Zur Vergiftung einer Platin-Wasserstoffelektrode durch Schwefelwasserstoff 100.
Jablczynska-Jedrzewska, Hanna und Domański, J. Zur Vergiftung einer Platin-Wasserstoffelektrode durch Schwefelwasserstoff 100.
Jameson, P. E. Abscheidung von Gold aus Legierungen 330.
Jamet, A. Bestimmung von Ameisensäure in industrieller Milchsäure 46.
Jamieson, G. S. Bestimmung von Antimon 429.
Jander, G. siehe Harms, J.

Jelley, E. E. Gitter-Mikrospektrograph 413.
Jenkins, R. L., Mc Cullough, R. und Booth, C. F. Darstellung von p-Xenylamin 437.
Jenkner, A., Kühlwein, F. L. und Hoffmann, E. Prüfung der Verkokungseignung von Kohlen im Laboratorium 214.
Jeppesen, M. A. und Bell, R. M. Objektive Untersuchung der Allisonschen magneto-optischen Analysenmethode 271.
Jespersen, J. C. und Larsen, K. Th. Nachweis einiger therapeutisch wichtiger Barbitursäuren 450.
Jílek, A., Kot'a, J. und Vřešt'al, J. Bestimmung von Blei neben Kupfer, Kobalt, Nickel und Cadmium 24.
Jílek, A. und Koudela, G. Titration von Jodid mit Quecksilbernitrat 11.
Jílek, A. und Ryšánek, A. Trennung des Wolframs von Zinn 424.
Jirak, L. Beurteilung und Haltbarmachung des Hühnereies 443.
Jockers, K. siehe Schwab, G. M.
Jolsson, L. M., Dubowitzkaja, S. I. und Graf, E. K. Bestimmung von Kieselsäure und Calciumoxyd in den Schlacken der Kupferschmelzbetriebe 449.
Jones, D. J. und Buller, E. L. Analysen und Erweichungstemperaturen von Kohlenaschen 139.
Jones, J. H. siehe Brown, W. S.
Jost, W. Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen 269 [L].
Juferew, W. F. Berechnung der Schmelztemperatur von Gläsern 299.
Junkmann, K. Ein Gaswechselapparat für Kleintiere 158 [L].
Jurovski, A. S. siehe Scheinmann, R. D.
Juza, R. und Langheim, R. siehe Foerst, W.

Kadner, R. siehe Gorbach, G.
Kagan, S. L. siehe Pamfilow, A. W.
Kahane, E. Über Unfälle bei der Zerstörung organischer und biologischer Substanzen durch Überchlorsäure 14. — Bestimmung von Arsen in Arzneimitteln 150. — Aufschluß organischer Substanz mittels Salpetersäure-Perchlorsäure 376. — Bestimmung des Reineckesalzes und der Reineckate 435.
Kahane, E. und Coupechoux, R. Mikrobestimmung der Rhodanide 435.
Kamatani, E. Bestimmung des wasserlöslichen Kalis in Mischdüngern 145.
Kámen, K. siehe Čůta, F.
Kangun, I. Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes in Kammer- und Turmgasen 116.
Karrer, P. und Morf, R. Darstellung organischer Säurechloride 438.
Kaschinsky, P. Bestimmung des Gehaltes an Alkalimetallen in Wasser, Boden und Seeschlamm 126.
Kasey, J. B. Vorbereitung zerfließlicher Zinnschlacke-Muster zur Analyse 198.
Kaufmann, F. Entfernen eines auf einer Glasröhre festhaftenden Gummistopfens 282.
Kauko, Y., Mantere, V. und Yli-Uotila, T. Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Carbonatlösungen 111.
Kauko, Y. und Yli-Uotila, T. Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes der Luft 111.
Kaunitz, H. Veraschung organischen Materials mit Salpetersäure 413.
Keimatsu, S. und Wada, K. Zur Untersuchung von Salvarsan 154.
Keller, H. Einfluß des Bindegewebes bei der p_H-Bestimmung von Fleisch 209.
Kempf, R. Oxydationen mit Silberperoxyd 49.
Kenderes, J. Prüfung von Paraffin und Vaselin für Heilzwecke 453.
Kennedy, Th. Bewertung von Netzmitteln im Laboratorium 377.
Kerstan, G. Zuckerbestimmung in Pflanzenmaterial 240.
Keune, O. Molybdänbestimmung in Stahl- und Gußeisenproben 420.
Kiehl, S. J. siehe Ellis, S. B.
Kimura, W. Trennung und Identifizierung von Fettsäuren und Fettsäurederivaten 438.
Kimura, W. und Nihayashi, M. Über p-Xenylamin als Reagens auf Fettsäuren und Fettsäurederivate und über die Synthese der p-Xenylamide der Ölsäure, Elaidinsäure und ihrer Bromderivate 437.

Kirk, P. L. siehe Giragossintz, G.
Kirssanow, A. W. und Tscherkassow, W. M. n-Phenylanthranilsäure als Reduktions-Oxydations-Indikator 196.
Kitaoka, K. siehe Suganuma, I.
Klein, G. und Steiner, M. Mikronachweis von Aminen 232.
Kling, A. und Claraz, M. Schnellbestimmung des Sauerstoffgehaltes in technischen Gasen 113.
Kling, A., Rouilly, M. und Claraz, M. Bestimmung von Kohlendioxyd 114.
Klinger, H. Über die Molybdänsäure 248.
Klinger, P. siehe Schiffer, E.
Knorre, G. F., Nekrassowa, O. W. und Platonow, M. S. Bestimmung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan in der Gasanalyse 114.
Koch, B. Verdampfen von Kesselsalzen 447 [L].
Kocsis, E. A. und Németh, F. Zur Fluorescenz des Nicotins 188.
Koenig, E. W. Bestimmung des Wirkungswertes von Kaliumbromat- und Natriumthiosulfatlösungen 219. — Bestimmung von Oxyden, Gaseinschlüssen und Verunreinigungen im Stahl 371.
König, W. Über Pseudobasen der Pyridinreihe 385.
König, W. und Becker, G. A. Über Pyridinfarbstoffe 385.
Körösy, F. Bestimmung des Kryptongehaltes der Luft 117.
Köszegi, D. Über die gleichzeitige Einstellung maßanalytischer Lösungen von Säure und Lauge ohne Verwendung von Urtitersubstanz 343.
Kolthoff, I. M. Möglichkeiten in der Weiterentwicklung der Indikatoren für Säure-Lauge-Titrationen usw. 192.
Konwissarow, D. W. Schnelluntersuchung der Metalle auf Abnutzung 448.
Kopperl, W. Bedeutung der konduktometrischen Messungen für den Zuckerfabrikbetrieb 295.
Kora, A. Beurteilung von Silicasteinen für Koksöfen 449.
Kordatzki, W. Ausschaltung des Temperatureinflusses bei p_H-Bestimmungen nach dem Kompensationsverfahren 17. — Temperaturkorrektur für anzeigende Meßinstrumente 18.
Kordatzki, W. und Wulff, P. Antimonelektrode ohne Polarisation 103.
Korenman, I. M. Mikroreaktionen auf präpariertem Bromsilberphotopapier 354. — Nachweis von Stickoxyden in Luft 354. — Erhöhung der Genauigkeit maßanalytischer Mikrobestimmungen durch Beseitigung des Indikatorfehlers 415.
Korenman, I. M. und Anbroch, Z. A. Mikrobestimmung von Antimon, Arsen, Jodiden und Rhodaniden 429.
Korenman, I. M. und Messonshnik, Sch. Sch. Mikronachweis von Blei 357.
Korobow, N. siehe Raichinstein, Z.
Kortüm, G. siehe Foerst, W.
Koschara, W. Nachweis und Isolierung von Pterinen 462. — Adsorptionsanalyse wäßriger Lösungen 463.
Koslowsky, M. T. und Penner, A. J. Mikronachweis von Blausäure 361.
Kossel, A. und Gross, R. E. Bildung schwerlöslicher Salze der Flaviansäure mit verschiedenen Basen 124.
Kosteljanskaja, S. G. siehe Baschkirow, A. N.
Kot'a, J. siehe Jílek, A.
Koudela, G. siehe Jílek, A.
Kraft, Schmidt, E. und Hönn, C. Bestimmung des Gehaltes von Röstgasen an Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd 116.
Krakowski, M. siehe Świetoslawski, W.
Kramer, G. Nachweise verwandter Elemente nebeneinander in einem Tropfen. II. Mitteilung: Der mikrochemische Nachweis von Aluminium und Beryllium mittels Ammoniummolybdats 169. — Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. Ausführung und Reaktionsbilder 286 [L].
Krametz, E. siehe Dubský, J. V.
Krasnitz, A. siehe Ossborn, R. A.
Kraus, R. Gerät zur quantitativen Schwefelwasserstoffanzeige in der Atmosphäre 115.
Krčmář, J. siehe Šimek, B. G.

Kremann, R. und Pestemer, M. Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution 268 [L].
Křepelka, J. H. und Švarc, V. Nachweis von Veronal und Luminal 451.
Kreschnak, R. siehe Schwabe, K.
Kreulen, D. J. W. Bestimmung der Gasentwicklung aus Kohle 216.
Krijgsman, B. J. Bestimmung des antitryptischen Titers 460.
Kritschewsky, I. Zur Adsorption von Gasgemischen 162.
Krönert, J. Elektrophysikalische Meßmethoden 191.
Krylova, N. N. siehe Smorodinzew, I. A.
Kuckertz, H. Prüfung von Textilhilfsmitteln auf Kalkseifen-Dispergiervermögen 379.
Kühl, H. und Czyzewsky, B. Nachweis von komplexen Arsen-Quecksilber-Verbindungen 155.
Kühlwein, F. L. siehe Jenkner, A.
Kuhlberg, Leonid. Mikronachweis von Thallium 356. — Mikronachweis von Chrom mit Benzidin 362.

van Laer, M. Trübung der Moste und ihre nephelometrische Messung 295.
Lambert, B. und Heaven, H. St. Zur Adsorption von Gasgemischen 162.
Lane, I. J. Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Koksen 138.
Langheim, R. siehe Juza, R.
Langley, W. D. und Albrecht, A. J. Identifizierung der Flavianate verschiedener organischer Basen 124.
Larsen, E. S. Herstellung von Bezugsflüssigkeiten zur Bestimmung von Brechungsindices 125.
Larsen, K. Th. siehe Jespersen, J. C.
Laska, B. Bestimmung des Kohlendioxyds in der Luft 112.
Latuma, H. siehe Dubrisay, R.
Lavine, Th. F. Jodometrische Bestimmung von Cystein 439.
Lavollay, J. Mikro- und Ultramikrobestimmung von Eisen in biologischem Material 224.
Leather, A. N. Bestimmung von Schwefel in pharmazeutischen Zubereitungen 456.
Leclerc, E. und Haux, R. Gasanalytische Meßgeräte 119.
Lee, D. H. K. Vereinfachte Anordnung für die Haldanesche Gasanalyse-Apparatur 119.
Lehmann, O. Zuckerbestimmung in Pflanzenmaterial 240.
Leidié, E. Analyse von Platinlegierungen 324.
Leidié, E. und Quennessen, L. Analyse von Platinlegierungen 324.
Leilich, K. siehe Badum, E.
Leithe, W. Bestimmung von Fuselöl in Trinkbranntweinen 127.
Leithe, W. und Heinz, H. J. Refraktometrische Fettbestimmung in Kakaowaren 205.
Leitmeier, H. und Feigl, F. Nachweis von Molybdän in Mineralien und Gesteinen 423.
Lenhard, H. Zur Beurteilung der Eigenschaften von Asphalt und Teer 142. — Vergleichende Darstellung der Viscosität von Straßenteer und Bitumen 142.
Lennox, F. G. Eignung der verschiedenen im Laboratorium verwendeten Trockenmittel 283.
Letonoff, T. V. Enteiweißung von Blutproben 457.
Letzig, E. Nachweis von Pektin in Milcherzeugnissen 445.
Lieb, H. und Soltys, A. Zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 412.
Liem, H. T. Reinheitsprüfung auf Arsen 150.
Lilly, R. M. Bestimmung von Blei 23.
van der Linden, A. siehe de Voogd, J. G.
Linderstrøm-Lang, K. Bestimmung von Hippursäure 458.
Lindner, K. Prüfung von Textilhilfsmitteln auf Kalkseifendispergiervermögen 379.
Linke, B. L., Preissecker, H. und Stadler, J. Bestimmung aromatischer Amine mit Pikrylchlorid 204.
Lipschitz, W. Mikro-Halogenbestimmung in Körperflüssigkeiten und Geweben 222.
Lloyd, J. U., Ostwald, W. und Erbring, H. Messung mechanischer Eigenschaften von Gleitmitteln 452.

Löffler, H. Mikronachweis von Monomethylamin im Menschenharn 233. — Siehe auch Steiner, M.; v. Wacek, A.

Lohmar, W. siehe Peters, K.

Longinescu, G. G. und Prundeanu, I. I. Fällung, Filtration und Wägung der Niederschläge in Jenaer Filtriertiegeln 275. — Rasche und exakte Überführung von Niederschlägen auf das Filter 275.

Lonskaja, M. P. Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Anthraziten 138.

Lorenz, H. Messung kleiner und zeitlich rasch aufeinander folgender Gasvolumina 119.

Ludmila, J. siehe Šimek, B. G.

Lundstrom, F. O. siehe Whittaker, C. W.

Lupu, R. siehe Coquoin, R.

Maass, W. Bestimmung der Hartasphalte, Weichasphalte, Asphaltharze und der raffinierten öligen Anteile einschließlich Paraffin 141.

Macek, C. B. siehe Matula, V. H.

Macrae, J. C. und Wandless, A. M. Abtrennung von Pflanzenrückständen vom Durit 138.

Magraw, D. A. und Copeland, L. E. Bestimmung der Nichtfettbestandteile der Milch im Brot 373.

Malette, J. Prüfungsmethoden für Teere und Straßenasphalt 306. — Prüfungsmethoden für Asphaltemulsionen für den Straßenbau 309.

Malowan, S. L. Über die Herstellung der 12-Molybdänsäurephosphorsäure 7.

Malý, J. Zur Vernachlässigung der gasometrischen Bestimmungsmethoden 111.

Man, E. B. und Gildea, E. F. Extraktion der Gesamtlipoide 314.

Manchot, W. und Woringer, P. Nachweis von Kobalt 359.

Mantere, V. siehe Kauko, Y.

Marder, M. Bestimmung des Heizwertes und der Elementarzusammensetzung von Braunkohlenölen 302. — Siehe auch Heinze, R.

Maricq, L. Grenzbestimmung des Kohlendioxydgehaltes in verdorbener Luft 112.

Marino und Gounell. Beschleunigung der Oxydation organischer Substanz mittels Schwefelsäure durch Zusatz von Katalysatoren 403.

Marquet, F. siehe Roche, Andrée.

Martini, A. Mikronachweis von Arsen 319.

Martini, A. und Berisso, B. Zum Mikronachweis von Arsen bei gerichtschemischen Untersuchungen 318.

Massen, G. siehe Foerst, W.

Matula, V. H. und Macek, C. B. Verwendbarkeit der Anthocyane als Indikatoren bei der Neutralisationsanalyse 193.

Maximow, G. A. Schnellbestimmung von Feuchtigkeit in getrocknetem Gemüse 374.

Means, E. A. und Newman, E. L. Bestimmung von Kohlenoxyd 114.

Meggy, F. A. siehe Grant, J.

Mehlig, J. P. Aufschluß von Chromit 366.

Meinel, K. Brombindungszahl als Kennzahl für Fette 210.

Mendelsohn, J. Lösungsmittelextraktion von Steinkohle als Mittel zur Entdeckung einer teilweisen Oxydation 138.

Merejkovsky, B. K. Mikro-Goldbestimmung in biologischem Material 223.

Merklen, P., Le Breton, E. und Adnot, A. Bestimmung der Eiweißkörper des Blutserums 237.

Messman, H. C. Einfluß von Katalysatoren bei der Stickstoffbestimmung durch Verbrennung mit Schwefelsäure 404.

Messonshnik, Sch. Sch. siehe Korenman, I. M.

van der Meulen, J. H. Permanganometrische Untersuchungen 273.

Meyer, G. und Slooff, A. Bestimmung von Kohlendioxyd 114.

Meyling, A. H. Adipinsäure als Standardsubstanz in der Alkalimetrie 273.

Milbauer, J. Über die Modifikationen der Kjeldahlmethode 397. — Über die Beschleunigung der Oxydation des Kohlenstoffmonoxyds durch Schwefelsäure mittels Katalysatorenmischungen 397. — Über die Beschleunigung der Oxydation organischer Substanzen durch An-

wendung von Katalysatorenmischungen 400. — Beschleunigung der Oxydation von Saccharose mittels Schwefelsäure durch Katalysatoren 403, 405.
Mc Millan, W. A., Cole, H. A. und Ritchie, A. V. Bestimmung gasförmiger Olefinkohlenwasserstoffe 112.
Miller, O. Die freie Energie des Destillats als Maß der Wirksamkeit des Destillationsapparates 109.
Milobędzki, J. und Szczypiński, W. Über den „Carbonatfehler" in der Acidimetrie 273.
Mine, Y. siehe Akiyama, T.
Minibeck, H. siehe Adlersberg, D.
Minibeck, H. und Neumann, N. Bestimmung der Hippursäure im Blut und andern Körperflüssigkeiten 458.
Mohler, H. und Hämmerle, W. Untersuchung von Kirschwasser 128.
Mohrschulz, W. Unterscheidung der Phenyläthylbarbitursäure (Luminal) von der Cyclohexenyläthylbarbitursäure (Phanodorm) 450.
Monimart, R. Bestimmung von Aceton 242.
Monjakowa, L. N. Bestimmung von Vanadin in Stählen 121.
Montequi, R. siehe Otero, E.
Morf, R. siehe Karrer, P.
Morgan, G. T. und Walls, L. P. Darstellung von p-Xenylamin 437.
Morizot, P. Bestimmung der Trockensubstanz in Zuckerlösungen 284.
Moser, Helmut. Berechnung der Wärmeverluste bei Heizwertmessungen 131.
Moss, A. R. Analyse von Bananenöl 213.
Mott, R. A. siehe Baranov, A.
Mouquin, H. und Garman, R. L. Glaselektrode mit niedrigem Widerstand 20.
Müller-Neuglück, H. H. Einfluß der Temperaturkorrektur auf die Heizwertberechnung fester und flüssiger Brennstoffe 132.
Münch, A. P. W. und Heukers, R. Th. Bestimmung von Naphthalin mittels Pikrinsäure 204.
Münch, M. Prüfung auf Bleichschäden 202.
Mugdan, M. Zur Umwandlung von Überschwefelsäure in Carosche Säure 49.
Mukherjee, D. M. Über die Verwendbarkeit von Methylrot als Adsorptionsindikator 196.
Murray, W. siehe Colbeck, E. W.
Murray jun., W. M. siehe Furman, N. H.

Narayanamurthi, D. S. und Seshadri, T. R. Brucinsulfat als Indikator bei der Oxydimetrie 195.
Nechamkina, M. A. siehe Popow, P. G.
Nedelmann, H. siehe Broche, H.
Nejman, M. B. siehe Neuman, M. B.
Nekrassowa, O. W. siehe Knorre, G. F.
Németh, F. siehe Kocsis, E. A.
Neubronner, K. Bestimmung der Lagerbeständigkeit von Straßenbauemulsionen 142.
Neuman (Nejman), M. B. siehe Andrejew, J. A.
Neumann, N. siehe Minibeck, H.
Neumark, M. E. und Petrenko, I. G. Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Koksprodukten 45.
Neumüller, F. siehe Fresenius, R.
Newman, E. L. siehe Means, E. A.
Nicolai, H. W. Alkoholbestimmung in biologischem Material 226.
Niederer. Arsen-Nachweisverfahren 151.
Nielsen, J. B. Trocknung von Gasen mittels einer mit Calciumchlorid imprägnierten Gasmaskenkohle 118.
Nihayashi, M. siehe Kimura, W.
Nikitina, J. I. Untersuchung der Korrosionsprodukte von Aluminium- und Magnesiumlegierungen 448.
Nitardy, F. W. siehe van Deripe, F. N.
Noddack, Ida. Über die Allgegenwartskonzentration der chemischen Elemente 270.
Norris, R. V. siehe Harden, A.
Nylén, P. Palladiumelektroden 101.

Obenauer, K. siehe Grün, R.
Obermiller, Martha. Nachweis von Dichlordiäthylsulfid neben anderen Kampfstoffen 149.
Oefele, Beschleunigung des Kjeldahlverfahrens durch Zusatz von Vanadiumpentoxyd 403.

Oesper, R. E. siehe Cohen, S.
Okolow, F. S. Beurteilung der Qualität von Salzlaken 209.
Orlow, N. A. Zur Analyse von Platinmetallen 350.
Ossborn, R. A. und Krasnitz, A. Selen als Katalysator bei der Stickstoffbestimmung durch Verbrennung mit Schwefelsäure 405.
Ostwald, W. siehe Lloyd, J. U.
Otero, E. und Montequi, R. Reaktion zwischen Wolframaten und Oxin 424.

Palasciano, L. Neues Verfahren zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff für den Analysengang 263.
Pamfilow, A. W. und Kagan, S. L. Bestimmung von Kohlenoxyd 114.
Panassjuk, W. I. und Sjukow, J. K. Schnellanalyse der Beschickung von Kalknatronglas 299.
Paneth, F., Gehlen, H. und Peters, K. Bestimmung von Helium in Gasgemischen 161. — Untersuchung von Edelgas enthaltendem Stickstoff 408.
Paneth, F. und Peters, K. Bestimmung von Helium in Gasgemischen 161.
Pantschenko, G. A. Bestimmung von Molybdän in Stählen 422.
Parker und Ferrell. Oxydation organischer Substanz mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kupfersulfat und Perchlorsäure 404.
Parks, W. G. und Prebluda, H. J. Bestimmung von Vanadin 120.
Parry. Oxydation organischer Substanz 404.
Passynski, A. siehe Petrow, I.
Paternosto, P. G. Zur Fällung des Mercurijodids 25.
Patrick, W. A. Zur Adsorption von Gasgemischen 162.
Paul, W. Mikronachweis von Fluor durch Emissionsspektralanalyse 319.
Pavlowski, M. siehe Dubrisay, R.
Penner, A. J. siehe Koslowsky, M. T.
Penners, K. siehe Pieters, H. A. J.
Perederi, M. P. Schnellbestimmung des Schwefelgehaltes in Kohle 137.
Perna, F. Bestimmung des Reinschwefels in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse 41.
Perrottet, P. siehe Chanoz, M.
Pestemer, M. siehe Kremann, R.
Peter, F. Zur Bestimmung der Zinnauflage von Weißblechen 267.
Peters, F. P. und Driver, W. B. Bestimmung von Chrom in Legierungen 366.
Peters, K. Bestimmung von Helium in Gasgemischen 161. — Zur Bestimmung von Helium bezw. Neon in Gasgemischen 164. — Siehe auch Paneth, F.
Peters, K. und Lohmar, W. Trennung von Kohlenwasserstoffen 163. — Trennung der Wasserstoff-Isotopen 163.
Peters, K. und Weil, K. Zur Bestimmung von Helium bezw. Neon in Gasgemischen 164.
Petrenko, I. G. siehe Neumark, M. E.
Petrow, I. und Passynski, A. Vergleichende p_H-Bestimmungen von Gelatinelösungen mit verschiedenen Bezugselektroden 191.
Petzold, F. siehe Heinrich, F.
Pfanhauser, J. und Fijalkowski, C. Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Kohle 138.
Pfeiffer, P. Darstellung von Triäthylendiamin-chromchlorid 259.
Pfleiderer, H. und Büttner, K. Methodik der thermoelektrischen Hauttemperaturmessung 158 [L].
Pictet, A. Über die Alkalisalze des Leukopterins 462.
Pidgeon, L. M. Zur Adsorption von Gasgemischen 162.
Pierce, J. A. p_H-Bestimmung an biologischen Flüssigkeiten 160.
Pieters, H. A. J. Bestimmung des Schmelzpunktes von Steinkohlenasche 140. — Anwendung von Mischindikatoren bei acidimetrischen Titrationen 193.
Pieters, H. A. J. und Penners, K. Zur Bestimmung von Naphthalin mittels Pikrinsäure 204.
Pilch, F. Mikrobestimmung von Arsen 430.
Pincussen, L. Mikromethodik. 6. Auflage 457 [L].
Pinsl, H. Bestimmung von Mangan 27.
Piradjan, T. W. siehe Gutman, S. M.

Pjawtschenko, N. Bestimmung des Zersetzungsgrades von Torf 46.
Platonow, M. S. siehe Knorre, G. F.
Podobed, N. D. und Tschigirinskaja, F. A. Elektrolytische Kupferbestimmung in Nahrungsmitteln 446, 447.
Poljakowa, T. M. siehe Rakowski, E. W.
Pollák, Lili. Mikrobestimmung des Blutfettes 312. — Siehe auch Erdös, J.
Polster, H. Mikro-Zuckerbestimmung in Pflanzenmaterial 240.
Poluektoff, N. S. Nachweis von Gallium mit Hilfe von Farbreaktionen 354.
Pomeranz, I. I. Schnellbestimmung von Silicium in Silumin und Al-Si-Legierungen 287.
Pop, A. siehe Spacu, G.
Popow, P. G. und Nechamkina, M. A. Bestimmung von Chrom mittels des Amalgamverfahrens 363.
Posorski, E. F. Bestimmung von Kupfer in Konserven 446.
Potjewijd, T. siehe Beukema-Goudsmit, M.
Poupě, F. siehe Tomiček, O.
Power, H. R. Härtebestimmung von Schleifmitteln 300.
Praet, A. Untersuchungen über die belgischen Kohlen 304.
Prebluda, H. J. siehe Parks, W. G.
Preissecker, H. siehe Linke, B. L.
Pricks, H. Einfache Lehrversuche mit Aluminium und seinen Legierungen 120 [L].
Proske, G. siehe Winkel, A.
Prosswirina, N. M. siehe Deschalit, G. I.
Provvedi, F. Farbreaktionen von Pflanzenölen 211.
Prundeanu, I. I. siehe Longinescu, G. G.
Przybyszewska-Sporzyńska, Krystyna. Nachweis von Diacetyl in Speisefetten 210.
Pulkrábek, J. siehe Šimek, B. G.

Quennessen, L. siehe Leidié, E.
Quiggle, Dorothy. Natriumhyposulfitlösung als Absorptionsmittel für Sauerstoff 113.

Rădulescu, A. siehe Dick, J.
Raichinstein, Z. und Korobow, N. Zur Titration von Molybdän- oder Bleilösungen 28.
Raikow, P. N. Untersuchungen über die Zurückhaltung von Alkalien durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe 179.
Rainer, L. St. Bestimmung von Platin in Legierungen 324.
Rakow siehe Grifzow.
Rakowski, E. W. und Poljakowa, T. M. Bestimmung des Huminsäuregehaltes von Torf 46.
Rappaport, F. Bestimmung des Eiweißes im Blut 235.
Rappaport, F. und Geiger, G. Bestimmung des Eiweißes im Blut 235.
Raspopow, S. I. und Finkelstein, D. N. Rühr- und Heizapparat zur elektrometrischen Mikrotitration und Mikroelektrolyse 409.
Redlich, O. und Stricks, W. Vorzüge der Chlorsilberelektrode als Bezugselektrode bei der p_H-Bestimmung 19.
Reimers, F. Messungen der Absorptionskurven von Methylrot in verschiedenen Lösungen 193.
Rein, R. Elektrische Gaswechselschreibung an Tier und Mensch 158 [L].
Renaudin, J. Mikrobestimmung von Oxalat-Ion 434.
Renaudin, J. und Renaudin, Mme. Bestimmung von Oxalat-Ion 434.
Renaudin, Mme. siehe Renaudin, J.
Reppin, H. siehe Siegfried, M.
Reynolds, D. A. und Davis, J. D. Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koksen 44, 45.
Reynolds, M. C. siehe Epstein, A. K.
Richter. Zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern 275.
Rideal, E. K. siehe Farkas, A.
Riehm, H. Massen-p_H-Bestimmungen auf elektrometrischem Wege 20.
Riley, H. L. siehe Blayden, H. E.
Rinne, R. Über die Reduktion von Eisen durch metallisches Zinn 1.
Ripan, Raluca. Über das Urotropinbenzoat-Komplexsalz des Kupfers 260. — Pyridinbenzoat-Komplexsalz des Kupfers 394.

Ritchie, A. V. siehe Mc Millan, W. A.
Rivas, A. siehe Scheibe, G.
Robertson, I. M. Kaliumchlorid-Agarheber für Bodenmessungen 19.
Roche, Andrée und Marquet, F. Mikrobestimmung des Eiweißstickstoffs in Gegenwart von Ammoniumsalzen 459.
Rößler, H. Bestimmung von Platin in Legierungen 324.
Rohde, L. siehe Foerst, W.
Rollwagen, W. Spektralanalytische Glas- und Rohstoffuntersuchungen 297.
Rosenthaler, L. Verschiedene mikrochemische Beiträge 156. — Farbige und gefärbte Krystallfällungen 349.
Roth, W. A. Heizwertberechnung 132.
Rouilly, M. siehe Kling, A.
Routala, O. Zur Bestimmung von Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd in Röstgasen 116.
Rowson, J. M. siehe Brindle, H.
Roy, K. siehe Sen, H. K.
Roy, P. siehe Sen, H. K.
Roy, S. N. Bestimmung von Blei 23.
Rudoschewskaja, B. I. Fettbestimmung in fertigen Speisen 213.
Rupp, E. und Hamann, G. Gehaltsbestimmung von Natriumkakodylat 151.
Ružička, C. A. siehe Šandera, K.
Ryšánek, A. siehe Jílek, A.
Rzezacz, P. Zur Frage der Probenahme bei der Kohlenuntersuchung 136.
Rzymowska, C. J. siehe Wenger, P.

Sa, A. siehe Gietz, C. E.
Sack, G. Bestimmung von Veronal 451.
Sagorski, M. F. Bestimmung der Phosphorsäure von Rohphosphaten 143.
v. Sahr, E. siehe Foerster, F.
Saito, H. siehe Yanagisawa, H.
Sakostschikoff, A. P. Bestimmung des Reifegrades der Baumwollfaser 383. — Bestimmung des Verunreinigungsgrades von Baumwollfasern 384.
Šandera, K. Bestimmung der Affinierbarkeit von Rohzucker 294.
Šandera, K. und Ružička, C. A. Konduktometrische Bestimmung der Affinierbarkeit von Rohzucker 294.
Sanders, H. L. siehe Gardiner, W. C.
Sattler, L. siehe Zerban, F. W.
Schafirjan, S. A. Zur Beurteilung der Butterqualität 211.
Schantl, E. Mikronachweis von Aluminium 355.
Schawski, G. S. und Wikulow, B. A. Beurteilung der Güte von Salzlaken 210.
Scheibe, G. und Rivas, A. siehe Foerst, W.
Scheinmann, R. D. und Jurovski, A. S. Oxydation organischer Stoffe 405.
Schepelewa, J. S. siehe Skworzow, W. N.
v. Schickh, O. Nachweis von Lignin 203.
Schiffer, E. und Klinger, P. Bestimmung von Chrom in Stählen 49.
Schkotowa, S. N. Schnellanalyse von Zinnbronze 197.
Schläpfer, P. und Esenwein, P. Bestimmung des freien Kalks und des Calciumhydroxyds in Zementen und ähnlichen Materialien 218.
Schlegel, H. siehe Höltje, R.
Schleicher, A. Bemerkungen zu der Abhandlung von E. Reichel: „Zur Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit quantitativer Bestimmungsmethoden“ 3.
Schmid, G. siehe Foerst, W.
Schmidt, Alfred. Nachweis von Bleichschäden durch Prüfung auf Oxycellulosegehalt 201.
Schmidt, E. siehe Kraft.
Schmidt, E. und Hönn, C. Bestimmung des Gehaltes von Röstgasen an Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd 116.
Schmitt, Karl siehe Dietrich, K.
Schneider, L. Bestimmung von Platin 324.
Schneider, M. und Schoedel, W. Neuere Methoden der Spirographie und Spirometrie 158 [L].
Schoedel, W. siehe Schneider, M.
Schöller, R. siehe Wenusch, A.
Schöpf, Cl. siehe Becker, E.

Schöpf, Cl. und Becker, E. Über das Vorkommen von Pterinen in Insekten 461.
Schoetzow, R. E. siehe Green, L. W.
Schomaker, V. und Brown, D. J. Standard-Chinhydron-Elektrode 19.
Schott & Gen. Duranglas-Heizgranate 411. — Heizkörper für den Mikroexsiccator 411.
Schotte, W. O. Bestimmung von Platin in Legierungen 324.
Schraibman, A. I. siehe Shuk, K. G.
Schröer, E. Eine rasch arbeitende Methode, Helium (Neon) in Gasgemischen exakt zu bestimmen 161.
Schröter, G. A. Nachweis von Lost (β, β'-Dichlordiäthylsulfid) 148.
Schroth. Plastizität von Steinkohlenschmelzen und ihre Bestimmung 215.
Schruf, R. und Ammer, G. Betriebswasserversorgung der Gutehoffnungshütte 447 [L].
Schulek, E. Bestimmung von Schwefel in Arzneimitteln 155. — Analyse schwefelhaltiger Arzneimittel 455.
Schulerud, A. Über den Indikatorfarbstoff der Kleie und sein Vorkommen im Getreide 372.
Schwab, G. M. und Dattler, G. siehe Foerst, W.
Schwab, G. M. und Jockers, K. siehe Foerst, W.
Schwabe, K. Glaselektrode für p_H-Messungen 96. — Verwendung der Glaselektrode für die selbsttätige p_H-Kontrolle 97.
Schwabe, K. und Kreschnak, R. Potentiometrische Bestimmung von Zuckern 294.
Schwartz, I. Nachweis von Diäthylphthalat in alkoholischen Produkten 127.
Schwarz, G. und Fischer, O. Bestimmung von Kupfer in Milch, Kondensmilch, Milchpulver, Rahm, Butter und Milchzucker 445. — Verfärbungen von Harzer Käse 446.
Schwarz, R. und Giese, H. Über die Konstitution der blauen Überchromsäure 50.
Schwedler, H. siehe Hein, Fr.
Schwicker, A. Bestimmung des Albumins in Eierteigwaren 443.
Schwindt, H. siehe Wulff, P.
Schwoegler, E. J., Babler, B. J. und Hurd, L. C. Selen als Katalysator bei der Oxydation organischer Substanz mit Schwefelsäure 405.
Seekles, L. p_H-Bestimmung an biologischen Flüssigkeiten 159.
Seifert, R. Bestimmung von Schwefel in Pulvergemischen und Salben 455.
Selkina, S. S. siehe Astapenja, P. W.
Sen, H. K., Roy, K. und Roy, P. Gasanalytische Methoden 114.
Servantie, L. und Demenier, G. Bestimmung der Eiweißkörper des Blutserums 237.
Seshadri, T. R. siehe Narayanamurthi, D. S.
Shaffer, P. A. und Somogyi, M. Blutzuckerbestimmung 458.
Shaw, J. A. Bestimmung von Stickoxyd im Koksofengas 39.
Shaw, S. H. Mikrometrische Quarzbestimmung in Gesteinen 288.
Shilkina, M. M. siehe Bossin, A. G.
Shinohara, K. Bestimmung von Thiol- und Disulfidverbindungen 439. — Reaktion zwischen Phosphor-18-wolframsäure und Nichtthiolverbindungen 440. — Umsetzung zwischen Thiolverbindungen und Mercurichlorid 440.
Shuk, K. G. und Schraibman, A. I. Bestimmung von Kupfer in gesalzenen Tomatenprodukten 446.
Shukowskaja, M. D. Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Braunkohle und in Schwelkoks 139.
Siegert, M. siehe Dietzel, R.
Siegfried, M. und Reppin, H. Über die Allwördensche Reaktion 382.
Šimek, B. G. Über die Methoden der Kohlenforschung 141.
Šimek, B. G. und Coufalik, F. Elementaranalyse von Koks 139. — Einfluß der Verkokungstemperatur, der Feuchtigkeit und Korngröße der Kokskohle auf die Ausbeute an Nebenprodukten 216. — Verkokungseigenschaften der petrographischen α-Gefügebestandteile der Kohlen 216. — Über die Ausbeute an Nebenprodukten bei der Verkokung von Kohle 217.

Šimek, B. G., Coufalik, F. und Beránek, Z. Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Aschenschmelzpunkte 140. — Durchführung von Schwelproben im Laboratorium 217.

Šimek, B. G. und Krčmář, J. Analyse von Schwelteeren 301.

Šimek, B. G., Ludmila, J. und Štanclová, B. Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohle und Koks 137.

Šimek, B. G., Pulkrábek, J. und Coufalik, F. Prüfung der spezifischen Festigkeit von Kohlen und Koksen 141.

Simons, A. Bestimmung sehr niedriger Werte der relativen Feuchtigkeit 118.

Simpson, T. H. siehe Ingraham, D. C.

Sips, R. Anwendung des Raman-Phänomens auf die technische Analyse organischer Substanzen 109.

Sjukow, J. K. siehe Panassjuk, W. I.

Skutil, F. Nachweis von Nitraten und Nitriten 121. — Oxydation organischer Substanz 404.

Skworzow, W. N. Indikatorveränderungen des Malachitgrüns in stark alkalischen Lösungen 194.

Skworzow, W. N. und Schepelewa, J. S. Strukturänderungen des Fuchsins als Indikator 194.

Slooff, A. siehe Meyer, G.

van Slyke, D. D. Mikro-Halogenbestimmung in Körperflüssigkeiten 222. — Siehe auch Cullen, G. E.

Smith, R. D. siehe Taylor, W. C.

Smorodinzew, I. A. und Krylova, N. N. Beurteilung der Fleischgüte 209.

Snider, J. B. siehe Ambler, J. A.

Sørensen, Margarethe siehe Sørensen, S. P. L.

Sørensen, S. P. L. und Sørensen, Margarethe. Bestimmung von Eiweißstickstoff 459.

Sokkola, L. Bestimmung von Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd in Röstgasen 116.

Šolaja, B. Bestimmung des dreiwertigen Chroms 364.

Soltys, A. Vakumotor, ein neues Antriebsgerät für das wissenschaftliche Laboratorium 282. — Mikro-Kjeldahlkölbchen (Sicherheitsaufschlußkolben) 413. — Siehe auch Lieb, H.

Someya, K. Bestimmung von Chrom mittels des Amalgamverfahrens 363.

Somogyi, M. Enteiweißung von Blutproben 457. — Siehe auch Shaffer, P. A.

Souci, S. W. Die Chemie des Moores 442 [L].

Sozański, S siehe Terlikowski, F.

Spacu, G. und Pop, A. Eine neue gravimetrische Halbmikromethode zur Bestimmung des Antimons 254. — Versuche über die Bildung von thioantimonsauren Metallamminen 254.

Spacu, P. Elektrometrische Titration von Molybdaten mit Silbernitrat 420.

Spengler, O. und Brendel, C. Bestimmung von Sulfiten in weißem Zucker 290.

Spengler, W. Weitere Bemerkungen zur Phosphorsäurebestimmung durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat 241.

Spiegel, L. Aufspaltung des Pyridins 385.

van 't Spijker, J. N. Arsenbestimmung in Tonicum-Präparaten 153.

Spikes, W. F. Isolierung von Thalliumspuren aus menschlichem Gewebe 317. — Qualitative Mikroanalyse der Thalliumgruppe 352. — Siehe auch Benedetti-Pichler A. A.

Spoehr, H. A. und Strain, H. H. Reaktion von Fructose mit Phosphor-Molybdänsäure-Reagens 70.

Spöttel, W. Über die Allwördensche Reaktion 381.

Ssergejewa, J. N. Bestimmung von Zinn in Nahrungsmitteln 447.

Ssonchotzki, I. Schnellbestimmung geringer Feuchtigkeitsmengen in Pflanzenölen 283.

Ssulima, L. Gasanalytische Bestimmung von Acetaldehyd 117.

Stadler, J. siehe Linke, B. L.

Stadler, P. und Wagner, K. Über den Nachweis von Äthylvanillin (Bourbonal) 391.

Stalony-Dobrzański, J. Herstellung von Natriumcarbonat als Grundsubstanz der Alkali- und Acidimetrie 273.

Štanclová, B. siehe Šimek, B. G.
Staples, Ll. W. Mikroanalyse von Mineralien 297.
Starkey, R. L. Bildungsmöglichkeit von Polythionaten aus Thiosulfat 274.
Starlinger, W. Bestimmung von Fibrinogen 236.
State, H. M. Herstellung einer Lösung von Diphenylamin zur Verwendung als Indikator 196.
Stein, F. Prüfung von Gläsern auf Haltbarkeit gegen Atmosphärilien 298.
Steiner, A., Urban, F. und West, E. S. Enteiweißung von Blutproben 457.
Steiner, M. siehe Klein, G.
Steiner, M. und Löffler, H. Mikronachweis von Aminen 232.
Stirm, K. und Collé, H. Die Ursachen der Allwördenschen Reaktion 381.
Stöhr, R. Bestimmung der Fructose im Blut neben Glucose 70.
Stone, Barbara. Mikro-Chinhydronelektrode 101.
Stott, J. siehe Thompson, C.
Strain, H. H. siehe Spoehr, H. A.
Strepkov, S. M. Mikroanalyse der Kohlenhydrate in Pflanzenstoffen 57. — Mikrobestimmung der Fructose neben Glucose 61.
Streuli, M. und Bürgin, E. Bestimmung des Kupfergehaltes im Kaffee 446.
Stricks, W. siehe Redlich, O.
Strzyzowski, C. Mikro-Filtration mittels der Zentrifugalkraft 462.
Stschigol, M. Reaktion von Kalomel mit Ammoniak 25.
Suganuma, I. Untersuchung japanischer Mineralquellengase 408.
Suganuma, I. und Kitaoka, K. Bestimmung inerter Gase in einigen Mineralquellengasen Japans 408.
Švarc, V. siehe Křepelka, J. H.
Świetoslawski, W. Labyrinthcalorimeter zur Messung der Erstarrungswärme von Zement 106.
Świetoslawski, W., Brzustowska, H. und Krakowski, M. Feuchtigkeitsbestimmung fester Stoffe 283.
Száhlender, K. Mikrosäurebestimmung in Ricinusöl 212.
Szczypiński, W. siehe Milobędzki, J.
Szigeti, P. Über p_H-Messungen mittels der Antimonelektrode in stärker alkalischem Medium 103.
Szlatinay, L. Untersuchung von Arseno-Benzolpräparaten 155.

Taran, J. N. Beständigkeit eingestellter Lösungen von Kaliumrhodanid 273. — Gehaltsbestimmung von Silbernitratlösungen 284.
Taubmann, G. Colorimetrische Bestimmung kleiner Arsenmengen 152.
Taylor, W. C. und Smith, R. D. Über die Angreifbarkeit verschiedener Gläser 298.
Taylor-Austin, E. Bestimmung von Molybdän in Gußeisen 366.
Teletow, I. S. und Bysstritzkaja, S. J. Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten 146.
Terlikowski, F. und Sozański, S. Bestimmung des Gesamtgehaltes von Pflanzenteilen an Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium 143.
Terzian, H. G. Bewertung von Schwerölen bei der Erzeugung von carburiertem Wassergas 118.
Tester, H. E. siehe Thomas, W. H.
Theorell, H. und Widström, G. Bestimmung von Stickstoff in biologischen Substanzen 235.
Thiesse, X., Verain, M. und Ziegler, A. p_H-Bestimmung an Blutplasma, Vollblut und Rückenmarksflüssigkeit 160.
Thomae, E. Jodbestimmung in der Lebensmittelchemie 375. — Bestimmung von Jod in jodiertem Kochsalz 375.
Thomas, W. H. und Tester, H. E. Wirkung von Paraffin in Asphaltbitumen und seine Bestimmung 142.
Thompson, C. und Stott, J. Bestimmung von Molybdän in Gußeisen 366.
Thompson, J. J. Bestimmung von Mangan 27.
Tödt, F. Kontinuierliche p_H-Messung 18.
Tomiček, O. und Poupě, F. Eignung des Tellurs für Elektrodenzwecke 103.
Tooley, F. V. siehe Fryling, Ch. F.
Toyoda, H. Mikrobestimmung von Disulfid- und Sulfhydrylverbindungen 122.

Tramm, H. Gasabsorptionspipette 119.
Trapp, H. Bestimmung der Calciumphosphate 221.
Travers, A. Bestimmung von Molybdän in Stählen 28.
Treibs, A. Zur Aufspaltung des Pyridins 385.
Treichel, O. Kolbenofen 286.
Troitzki, M. W. siehe Bogorodski, A. J.
Trtílek, J. Verwendung der Mercurimetrie für die Thalliumbestimmung 10.
Tsatsa, G. Bestimmung von Alkalidichromaten 363.
Tschapek, M. siehe Dumanski, A.
Tscherkassow, W. M. siehe Kirssanow, A. W.
Tscherny, A. T. Bestimmung von Mangan in Manganerzen und Schlamm 28.
Tschigirinskaja, F. A. siehe Podobed, N. D.
Tulane, V. J. siehe Cooper, S. R.

Uhl, Karl. Bestimmung kleinster Mengen von Arsen 143.
Ullmann, F. und Mitarbeiter. Zur Aufspaltung des Pyridins 385.
Ullrich, Fr. siehe Ditz, H.
United States Fire Protection Corporation. Analyse von Gasgemischen durch Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit 114.
Unkowskaja, W. A. Bestimmung von Blei in Erzen 24.
Urbach, C. Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse 441 [L].
Urban, F. siehe Steiner, A.
Urech, P. Die direkte Bestimmung von Aluminium in Al-Erzen 337.
Urry, W. D. Zur Adsorption von Helium 164.
Uzel, R. siehe Feigl, F.

Vandewijer, R. siehe Baerts, F.
Vanossi, R. und Ferramola, R. Cerimetrische Mikromethode zur Glucosebestimmung 315.
Vasel, A. Gleichzeitige Bestimmung von Kaolin und Ton in Feldspat-Resttonen 219.
VDCh siehe VDI.
VDI, VDCh und DVM. Probenahme und Heizwertbestimmung fester Brennstoffe 132.
Velluz, L. und Deschaseaux, R. Bestimmung des Oxalat-Ions 435.
Verain, M. siehe Thiesse, X.
Vernazza, E. Bestimmung von Salpetersäure und Nitratstickstoff 122.
Vialard-Goudou, A. Wirkung der Überchlorsäure auf Methyl- und Äthylalkohol 16.
Villiger, V. siehe Baeyer, A.
Vitali, D. Störung des Marshschen Arsennachweises durch die Anwesenheit von Quecksilber 317.
Volmar, Y. Fluorescierende Indikatoren in der Acidimetrie und Alkalimetrie 197.
de Voogd, J. G. und van der Linden, A. Herstellung von reinem gelben Blutlaugensalz als Urtitersubstanz 41.
Vřešťal, J. siehe Jílek, A.
Vrtiš, M. KupferIII-Komplexsalze der Perjodsäure 358.

v. Wacek, A. und Löffler, H. Mikronachweis flüchtiger Amine neben Ammoniak 232. — Mikronachweis von Monomethylamin im Menschenharn 233.
Wada, K. siehe Keimatsu, S.
Wagenaar, M. Nachweis von Atoxyl 153. — Zur Untersuchung von Salvarsan 154. — Mikrochemische und mikroskopische Identifizierung von Santonin 157.
Wagner, K. siehe Stadler, P.
Walden jun., G. H., Hammett, L. P. und Edmonds, S. M. Bestimmung von Eisen 427
Walls, L. P. siehe Morgan, G. T.
Wandless, A. M. siehe Macrae, J. C.
Warburg, O. Bestimmung des bei der Hefegärung entwickelten Kohlendioxyds 240.
Wassiljew, A. S. Nachweis von Nitraten 121.
Wassiljew, K. A. und Barinowa, O. D. Bestimmung von Silicium in Aluminium und Al-Legierungen 288.
Weil, K. siehe Peters, K.
Wengel, E. Potentialmessungen mit der Glaselektrode 22.
Wenger, P., Cimerman, Ch. und Rzymowska, C. J. Mikrobestimmung von Kalium in Gegenwart größerer Natriummengen 425.

Wenusch, A. und Schöller, R. Über die Wirkung des Kohlendioxydgehaltes im Tabakrauch 114.
Wenzl, H. Bestimmung der Kupferzahl von Oxycellulose 202.
Wepritzkaja, W. Schnellbestimmung der Kieselsäure in Quarzit, Dinas, Schamotte und Ton 287.
West, E. S. siehe Steiner, A.
Weygand, C. und Hennig, H. Apparative und arbeitstechnische Abänderungen organisch-mikroanalytischer Methoden 35.
Wheeler, R. V. siehe Hibbott, H. W.
Whitman, J. L. siehe Daggett, Wanda L.
Whitmoyer, R. B. Potentiometrische Bestimmung von Zuckern 294. — Zuckerbestimmung 457.
Whittaker, C. W., Lundstrom, F. O. und Hill, W. L. Bestimmung von Monocalciumphosphat mit Hilfe von Harnstoff 146.
Widmark, E. M. P. Alkoholbestimmung in biologischem Material 226.
Widmer, E. Über Kaliumphthalate 354.
Widström, G. siehe Theorell, H.
Wieninger, F. M. Wasserbestimmung in Cerealien 372.
Wierciński, J. Bestimmung des Phosphatgehaltes in löslichen Phosphaten 30.
Wikulow, B. A. siehe Schawski, G. S.
Willard, Mary L. siehe Yorks, K. P.
Williams, R. J. Wägung kleiner Substanzproben 409.
Wilson, W. R. und Hanner, J. P. Bestimmung der Gesamtlipoide 313.
Wilson, W. R. und Hansen, A. E. Mikrogravimetrische Untersuchung der Serumlipoide 313.
Wingfield, B. und Acree, S. F. Apparat zur elektrischen p_H-Messung 21.
Winkel, A. und Proske, G. siehe Foerst, W.
Wirtz, K. Zur Bestimmung von schwerem Wasserstoff mit Hilfe der Mikro-Wärmeleitfähigkeitsmethode 115.
Witte, E. Körperfarbenmessungen mit dem Leukometer als einem Hilfsmittel der Stoffprüfung 272.
Wölk, E. Bestimmung des Raumgewichtes anstehender Braunkohle 141.
Wogrinz, A. Die Untersuchung und Richtigstellung galvanotechnischer Bäder und die Erprobung galvanotechnischer Metallniederschläge 296 [L].
Wolf, L. Methodik der visuellen Konduktometrie 277.
Wolfers, D. Brauchbarkeit der Glaselektrode für p_H-Messungen verschiedener Lösungen 191.
Wollenberg. Beweglicher elektrischer Heizkörper 285.
Wollschitt, H. siehe Bothe, W.
Wolynetz, M. I. und Bernstein, S. S. Schnellbestimmung der Kieselsäure in Quarzit, Dinas, Schamotte und Ton 287.
Wood, L. J. und Fleetwood, C. W. Nachweis von Mangan 26.
Woringer, P. siehe Manchot, W.
Worobjewa, A. D. Mikrobestimmung der Kieselsäure in löslichen Silicaten 436. — Mikrobestimmung der Kieselsäure in Gegenwart von Beimengungen 437.
Wulff, P. Methode der direkten Ablesung bei der kontinuierlichen p_H-Messung 18. — Siehe auch Kordatzki, W.
Wulff, P. und Schwindt, H. siehe Foerst, W.
Wunderly, Ch. Mikrobestimmung des antitryptischen Titers 460.

Yabe, S. siehe Akiyama, T.
Yagoda, H. und Fales, H. A. Trennung und Bestimmung von Wolfram und Molybdän 416.
Yamao, K. Anzeigegerät für explosive Gase 117.
Yanagisawa, H. und Saito, H. Fällung von Phenolen mit p-Diazonitranilin 156.
Yasuda, M. Bestimmung der Jodzahl des Unverseifbaren 315.
Yli-Uotila, T. siehe Kauko, Y.
Yorks, K. P. und Willard, Mary L. Darstellung von Metallphthalaten 354.
Yoshimura, H. Untersuchungen über das Glaselektrodenpotential 99.
Young, J. W. Mikrodestillationsapparat 415.

Young, Philena. Elektrometrische Bestimmung des dreiwertigen Chroms in Chromsäure und Verchromungsbädern 365.

Young, W. J. Über Hexosephosphat, aus Hexosen und Phosphaten durch Hefepreßsaft entstanden 58. — Siehe auch Harden, A.

Zahn, V. Gefahr bei der Zerstörung organischer Substanz durch Salpeter-Überchlorsäure 15.

Zák, J. siehe Herzig, J.

Zaussinger, E. siehe Holzer, H.

Zborovský, L. siehe Zborovský, M.

Zborovský, M. und Zborovský, L. Beschleunigung der Oxydation organischer Stoffe mittels Schwefelsäure durch Zusatz von HgJ_2 404.

Zeleny, L. und Coleman, D. A. Refraktometrische Bestimmung der Jodzahl in Leinsaatölen 209.

Zerban, F. W. und Sattler, L. Untersuchungen über die Trübungen in Zuckerprodukten 288.

Ziegler, A. siehe Thiesse, X.

van Zijp, C. Nachweis von Metallsalzen in Pflanzenmaterial 239.

Zincke, Th. Bildung von Pyridinfarbstoffen 385.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Acetaldehyd, Nachweis in Äther 452. — Bestimmung 117.
Acetessigester, Mikro-Krystallfällung 156.
Acetessigsäure, Mikrobestimmung in Körperflüssigkeiten 230.
Aceton, Mikronachweis im Harn 311. — Mikrobestimmung im Blut 228, 229.
Acetonkörper, gesamte, Mikrobestimmung im Blut 229, 230.
Acidimetrie, Anwendung, von 4-Nitrobrenzcatechin als Indikator 193; von Rubrobrassicin als Indikator 273; von Mischindikatoren 193; von Fluorescenzindikatoren 197. — Herstellung von Natriumcarbonat als Grundsubstanz 273. — Carbonatfehler 273.
Acidität (Gesamtacidität), Bestimmung in Tomaten 374.
Adipinsäure, Anwendung als Standardsubstanz in der Alkalimetrie 273.
Adsorptionsindikatoren 196.
Äther, Nachweis von Aldehyden 452, 453.
Äthylalkohol, Mikrobestimmung in biologischem Material 226.
Äthylvanillin, Nachweis 391; neben Vanillin 392.
Affinierbarkeit, Bestimmung bei Rohzucker 294.
Albumin, Bestimmung in Eierteigwaren 443; Mikrobestimmung, im Blut 236; im Blutserum 237.
Aldehyde, Nachweis in Äther 452, 453.
Aldehydsulfite, Bestimmung in weißem Zucker 288, 289.
Alkalidichromate, Bestimmung 363.
Alkalien, Zurückhaltung durch die Metallhydroxyde der Chromgruppe 179.
Alkalimetalle, Bestimmung des Gesamtgehaltes in Wasser, Boden und Seeschlamm 126.
Alkalimetrie, Anwendung, von 4-Nitrobrenzcatechin als Indikator 193; von Fluorescenzindikatoren 197. — Herstellung von Natriumcarbonat als Grundsubstanz 273. — Anwendung von Adipinsäure als Standardsubstanz 273.
Allgegenwartskonzentration der chemischen Elemente 270.
Allwördensche Reaktion, Ursachen 380.
Aluminium, Mikronachweis 169; neben Beryllium in einem Tropfen 169, 173; Mikroreaktion 297. — Bestimmung, von Silicium 288; in Aluminiumerzen 337. — Trennung von Eisen und Titan in Bauxit 338. — Lehrversuche (H. Pricks) 120 [L].
Aluminiumerze, Bestimmung von Aluminium 337.
Aluminiumlegierungen, Bestimmung, von Eisen 176; von Silicium 288; der Korrosionsprodukte 448.
Aluminiumoxyd, geglühtes, Tüpfelnachweis 350.
Aluminium-Silicium-Legierungen, Bestimmung von Silicium 287.
Ameisensäure, Bestimmung in industrieller Milchsäure 46.
Amine, flüchtige, Mikronachweis neben Ammoniak 232. — Aromatische, Bestimmung 204.
p-Aminophenol, Bestimmung 204, 205.
Ammoniak, Bestimmung in Trinkwasser 183. — Ausbeute bei der Koksgewinnung 216.
Ammoniumflavianat, Identifizierung 125.
α-Amylan, Mikrobestimmung 94.
β-Amylan, Mikrobestimmung 88.
Analyse, Nachprüfung der magnetooptischen Methode 271.
Analysengang, qualitativer, Nachweis von Mangan 26.

Analytische Resultate, Darstellung 105.
Anilin, Bestimmung 204, 205.
Anserin, Identifizierung 126. — Trennung von Carnosin 126.
Anthocyane, Verwendbarkeit als Indikatoren bei der Neutralisationsanalyse 193.
Anthrazite, Bestimmung der flüchtigen Bestandteile 138.
Antimon, Mikrobestimmung 429; Halbmikrobestimmung 254; neben Alkalisalzen 256, 257.
Antimonelektrode 103. — Halter für die Antimonelektrode 103. — p_H-Messungen in stärker alkalischem Medium 103.
Antitryptischer Titer, Bestimmung 460.
Apomorphin-hydrochlorid, Mikro-Fällungsreaktion 156.
Appret-Avirol, Nachweis der Sulfonierung 388.
Aprikosenkernöl, Nachweis in fettem Mandelöl 212. — Brombindungszahl 211.
Araban, Bestimmung in Pektin 444; Mikrobestimmung 90.
Arabinose, Mikrobestimmung 93.
Arginin, Identifizierung 126.
Arsen, Nachweis 154; in Arzneimitteln 150, 151; Mikronachweis in Organen 318. — Bestimmung, in Donovan-Lösung 152; in Medikamenten 152; in Arzneimitteln 150, 151; kleiner Mengen in wäßrigen Lösungen und im Harn 152; in Tonicum-Präparaten 153; kleinster Mengen 143; Mikrobestimmung neben Quecksilber 317, 318. — Dreiwertiges, Mikrobestimmung 429, 430.
Arsenat, Bestimmung 31; neben Phosphat 33.
Arseno-Benzolpräparate, Untersuchung 155.
Arsen-Öl (Wasser-Äther-Arsensäure-Komplex), günstigste Bildungsbedingungen 34.
Arsen-Quecksilberverbindungen, komplexe, Nachweis 155.
Arzneimittel, Nachweis von Arsen 150. — Bestimmung von Arsen 150. — Schwefelhaltige, Analyse 455.
Asche, Bestimmung der Schmelzpunkte 140. — Gehalt in reifen und unreifen Baumwollfasern 383.
Aschegehalt, Bestimmung von Kohlen 136, 137.
Asphalt, Beurteilung der Eigenschaften 142. — Prüfungsmethoden 306.
Asphaltbitumen, Bestimmung von Paraffin 142.
Asphaltemulsionen für Straßenbau, Prüfung 309.
Asphaltharze, Bestimmung 141.
Atmosphäre, Bestimmung, von Kohlendioxyd 110; von Schwefelwasserstoff 115; von Schlagwetter- oder Kohlenoxydgehalt 110.
Atoxyl, Mikronachweis 153.
Avirol, Nachweis der Sulfonierung 388.

Backversuch, Volumbestimmung 373.
Bananenöl, Analyse 213.
Barbitursäuren, Nachweis 450.
Barium, Bestimmung 277, 342.
Basalt, verwitterter, Bestimmung von Limonit und Hämatit 220.
Baumwollfaser, Bestimmung des Reifegrades 383. — Zusammensetzung 383.
Baumwollsaatöl, Brombindungszahl 211.
Bauxit, Bestimmung von Aluminium 337. — Trennung des Aluminiums von Eisen und Titan 338.
Benzol, Ausbeute bei der Koksgewinnung 216.
Benzylalkohol, Bestimmung im Kirschwasserbukett 130.
Berliner Blau, Bestimmung in Gasreinigungsmassen 40.
Beryllium, Fluorescenzreaktion 356. — Mikronachweis 169, 360; neben Aluminium in einem Tropfen 173.
Bestimmungsmethoden, quantitative, Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit 3.
Betain, Identifizierung 126.
Biologische Arbeitsmethoden, Handbuch (E. Abderhalden) 158 [L].
Biologische Flüssigkeiten, p_H-Messung 159, 160.
Biologisches Material, Mikrobestimmung, von Gold 223; von Eisen 224; von Alkohol 226; von Fluor 432, 433. — Abtrennung von Blei 23.
Biologische Substanzen, Mikrobestimmung von Cystin, Cystein, Glutathion und Thiokresol 239.
Bittermandelöl, Brombindungszahl 211.
Bitumen, Prüfung 307. — Viscosität 142.

Blausäure, Mikronachweis 361. — Bestimmung in Leuchtgas 39.
Blei, Mikro-Krystallreaktion 349, 357. — Bestimmung 23, 28; neben Kupfer, Kobalt, Nickel und Cadmium 24; in Plumbitlösungen 23; in Zinnlegierungen 23; in Erzen 24; in Verzinnungen 447. — Trennung aus Nahrungsmitteln oder biologischem Material 23; von Nickel, Kobalt oder Cadmium 25; von Kupfer 396. — Verwendung als Elektrodenmaterial 103.
Bleichprodukte, Bestimmung des aktiven Chlors 145.
Bleichschäden, Nachweis durch Prüfung des Gehaltes an Oxycellulose 201, 202.
Bleiᴵᵛ-oxyd, Tüpfelnachweis 351.
Blut, Mikronachweis flüchtiger Amine neben Ammoniak 232. — Mikrobestimmung, von Eisen 224, 226; von Halogen 222; flüchtiger Bromide 319; von Aceton 228; der gesamten Acetonkörper 229, 230; der Acetessigsäure 230; von Hippursäure 458; von Cystin, Cystein, Glutathion und Thiokresol 239; von Fett und Cholesterin 231; des Eiweißes und der einzelnen Eiweißfraktionen 235. — Mikroanalyse (L. Pincussen) 457 [L].
Blutfett, Mikrobestimmung 312.
Blutplasma, p_H-Bestimmung 159, 160.
Blutserum, Mikrobestimmung, der Eiweißkörper 237; des antitryptischen Titers 460; p_H-Bestimmung 159.
Blutzucker, Mikrobestimmung 457.
Boden, Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkalimetallen 126.
Bodenmessungen, Kaliumchlorid-Agarheber 19.
Bohnermassen (L. Ivanovszky) 448 [L].
Bourbonal, Nachweis 391; neben Vanillin 392.
Branntwein, Nachweis von Diäthylphthalat 127. — Bestimmung von Fuselöl 127.
Braunkohle, Bestimmung der flüchtigen Bestandteile 139. — Anstehende, Bestimmung des Raumgewichtes 141.
Braunkohlenöle, Bestimmung des Heizwertes und der Zusammensetzung 302.
Brennstoffe, Heizwertbestimmung 131, 132. — Einfluß der Temperatur-Korrektur auf die Heizwertberechnung 132. — Probenahme 132.
Brenzcatechin, Mikro-Fällungsreaktion 156. — Krystallreaktion 157.
Brillantavirol, Nachweis der Sulfonierung 388.
Bromäthyl, Bestimmung kleinster Mengen in physiologischen Substraten 319.
Brombindungszahl, Kennzahl für Fette 210.
Bromide, Mikrobestimmung in Körperflüssigkeiten und Geweben 222. — Flüchtige, Bestimmung kleinster Mengen in physiologischen Substanzen 319.
Bromwasserstoff, Fällung mit Silbernitrat 276.
Brot, Bestimmung der Nichtfettbestandteile der Milch 373.
Butter, Bestimmung von Kupfer 445. — Beurteilung der Qualität 211.
Butterfett, Bestimmung geringer Mengen neben Cocosfett 210. — Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur 210.

Cadmium, Mikro-Krystallreaktion 349.
Calcium, Bestimmung 342; in Pflanzenteilen 143; Mikrobestimmung 430; neben Magnesium 432; in Gegenwart von Alkalisalzen 431, 432. — Metallisches, Verwendbarkeit in der Gasanalyse 115.
Calciumhydroxyd, Bestimmung in Zement und ähnlichen Stoffen 218.
Calciumoxyd, Bestimmung in Kupferschmelzschlacken 449.
Calciumphosphate, Bestimmung 221.
Calorimeter (Labyrinthcalorimeter) zur Messung der Erstarrungswärme von Zement 106.
Carbonate, Mischindikator für die Titration 193. — Apparat zur Bestimmung von Kohlendioxyd 265.
Carbonatfehler in der Acidimetrie 273.
Carbonatlösungen, Bestimmung von Kohlensäure 111.
Carnosin, Identifizierung 126. — Trennung von Anserin 126.
Cellulose, Mikrobestimmung 74, 94. — Gehalt in reifen und unreifen Baumwollfasern 383. — Oxydierte (Oxycellulose), Reaktion mit Neßlers Reagens 201.
Chinhydronelektrode (Standard-Chinhydronelektrode) 19. — Mikro-Chinhydronelektrode 101. — Salzfehler und Normalpotential 102.

Chlor, Bestimmung in Futtermitteln 147. — Aktives, Bestimmung in Bleichprodukten 145.
Chlorid, Titration 196. — Mikrobestimmung in Körperflüssigkeiten und Geweben 222.
Chlor-Ionen, Bestimmung 25, 416.
Chlorwasserstoff, Fällung mit Silbernitrat 276.
Cholesterin, Mikrobestimmung im Blut 231.
Chrom, Mikronachweis kleinster Mengen 362. — Nachweis und Bestimmung in Chromleder 376. — Bestimmung 362; in Legierungen 366; in Stählen 49. — Dreiwertiges, Bestimmung 364; in Chromsäure und Verchromungsbädern 365.
Chrom^{III}-chlorid, wasserfreies, Tüpfelnachweis 351.
Chromleder, Nachweis und Bestimmung von Chrom 376.
Chrom^{III}-oxyd, Tüpfelnachweis 351.
Chromsäure, Analyse 365.
Cocosfett, Bestimmung geringer Mengen Butterfett 210.
Cocoskuchen, Bestimmung von Öl 208.
Cyclo-Hexan, Brombindungszahl 211.
Cyclohexenyläthylbarbitursäure (Phanodorm), Unterscheidung von Phenyläthylbarbitursäure (Luminal) 450.
Cystein, Bestimmung 439; Mikrobestimmung in biologischen Substanzen 239.
Cystin, Bestimmung 439; in Zucker 290; Mikrobestimmung in biologischen Substanzen 239.

Dämpfe, Ultrazentrifuge 119.
Destillationsapparat, für Mikrobestimmungen 415. — Freie Energie des Destillats als Maß der Wirksamkeit 109.
Dextrine, Mikrobestimmung 64, 65, 86; neben Gummi 68.
Diacetyl, Nachweis in Speisefetten 210.
Diäthylphthalat, Nachweis in Branntweinen 127.
Diallylamin, Mikronachweis in Kaninchenblut 233.
β, β'-Dichlordiäthylsulfid, Nachweis 148; neben anderen Kampfstoffen 149.
Dichromat, Oxydations-Reduktions-Indikatoren für die Titration 194.
Diffusionspotentiale 105.
Dilatometer zur Prüfung von Kokskohle 303.
Dimethylamin, Mikronachweis in Harn 233.
Dinas, Bestimmung der Kieselsäure 287.
Disulfidverbindungen, Bestimmung 439; Mikrobestimmung 122.
Donovan-Lösung, Bestimmung von Arsen und Quecksilber 152.
Dorschlebertran, Brombindungszahl 211.
Drähte, Prüfung von Zinküberzügen 448.
Duodenalsaft, p_H-Bestimmung 159.
Durit, Abtrennung von Pflanzenrückständen 138.

Eierteigwaren, Bestimmung von Albumin 443.
Eigelbfarbstoffe, Nachweis in Milchspeiseeis 444.
Eigelbgehalt, Bestimmung 443.
Eimasse, Bestimmung der Festbestandteile 443.
Einschlüsse, nichtmetallische, Bestimmung im Stahl 371.
Eisen, Mikroreaktion 297. — Bestimmung, von nichtmetallischen Einschlüssen und Verunreinigungen 371; in Aluminiumlegierungen 176; Mikrobestimmung 427; Mikro- und Ultramikrobestimmung in biologischem Material 224. — Trennung von Aluminium und Titan in Bauxit und Bestimmung 338. — Reduktion durch metallisches Zinn 1.
Eisengegenstände, Untersuchung der Schutzüberzüge 372.
Eiter, Mikronachweis von Trimethylamin 233.
Eiweißkörper, Bestimmung, im Blut 235; im Blutserum 237.
Eiweißlösungen, Mikro-Halogenbestimmung 222.
Eiweißstickstoff, Mikrobestimmung in Gegenwart von Ammoniumsalzen 459.
Eiweißstoffe, Gehalt in reifen und unreifen Baumwollfasern 383.
Elaeostearinsäure, Brombindungszahl 211.
Elaidinsäure-p-xenylamid, Synthese 437.
Elaido-Dibromstearinsäure-p-xenylamid, Synthese 438.

Elektroden 94. — Anwendung von Tellur und Blei als Elektrodenmaterial 103.
Elektrodenkoks, Bestimmung der flüchtigen Bestandteile 45.
Elektro-Strichmethode, Ausführungsform der Elektrotüpfelanalyse 351, 352.
Elektrotüpfelanalyse 351; Verwendung von Wechselstrom 352.
Elektro-Wärmgeräte aus Hartporzellan 286.
Elementaranalyse, Mikromethoden 35.
Elemente, Allgegenwartskonzentration 270. — Die durch Oxin gefällt werden, Bestimmung kleiner Mengen 226. — Verwandte, Nachweis nebeneinander in einem Tropfen 169.
Erbsen, Bestimmung von Kupfer 447.
Erdnußöl, Nachweis in Oliven- und Mandelöl 212.
Erweichungstemperaturen von Kohlenaschen 139, 140.
Erythropterin, Mikronachweis in Insekten 463, 464.
Erze, Bestimmung von Blei 24.

Faeces, Ermittlung des Trockengewichtes 223.
Farbreaktionen von Pflanzenölen 211.
Feldspat, Viscositätsmessung 299.
Feldspatanalyse, Bestimmung des Wirkungswertes der Natriumthiosulfat- und Kaliumbromatlösungen 219.
Feldspat-Restton, gleichzeitige Bestimmung von Kaolin und Ton 219.
Feste Stoffe, Bestimmung der Feuchtigkeit 275, 283. — Diffusion und chemische Reaktion (W. Jost) 269 [L].
Festigkeit, spezifische, Prüfung von Kohlen und Koksen 141.
Fette, Bestimmung, in fertigen Speisen 213; in Kakaowaren 205. — Mikrobestimmung im Blut 231. — Gehalt in reifen und unreifen Baumwollfasern 383. — Brombindungszahl als Kennzahl 210.
Fettsäurederivate, Krystallreaktion 437.
Fettsäuren, Krystallreaktion 437.
Fettsubstanzen, Bestimmung in Netzmitteln 379.
Feuchtigkeit, Bestimmung, geringer Mengen in Pflanzenölen 283; in getrocknetem Gemüse 374; in Formsanden 283; in Sand 283; in festen Stoffen 283. — Relative, Bestimmung niedriger Werte 118.
Fewa, Nachweis der Sulfonierung 388.
Fibrinogen, Bestimmung im Blut 235.
Flavianate organischer Basen, Identifizierung 124.
Flaviansäure, Bestimmung 125.
Fleisch, Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 209. — Beurteilung des Frischezustandes 209.
Flüchtige Bestandteile, Bestimmung, in Kohle 138; in Anthraziten 138; in Braunkohle 139; in Koksprodukten 45, 138, 139.
Flüssigkeiten, Bestimmung des Wassergehaltes 275.
Fluor, Mikronachweis durch Emissionsspektralanalyse 319. — Mikrobestimmung 432.
Fluorapatit, Bestimmung von Phosphat 30.
Fluorescenz des Nicotins 188.
Fluorescenzanalyse in der Mikrochemie (M. Haitinger) 269 [L].
Fluorescenz-Indikatoren 197.
Formsand, Bestimmung der Feuchtigkeit 283.
Fructose, Mikrobestimmung neben Glucose 61, 80.
Fructoside, Mikrobestimmung 83.
Fuchsin, Untersuchung von Indikatoreigenschaften 194.
Fuselöl, Bestimmung in Trinkbranntwein 127.
Futtermittel, Bestimmung von Chlor 147.

Galactan, Mikrobestimmung neben Mannan 91.
Galactoside, Mikrobestimmung 83.
Gallium, Mikronachweis 354, 355; neben Aluminium 355.
Galvanotechnik (A. Wógrinz) 296 [L].
Gardinol, Nachweis der Sulfonierung 388.
Gasabsorptionspipette 119.
Gasanalyse 111. — Vereinfachte Anordnung für die Haldanesche Gasanalyse 119. — Verwendbarkeit des metallischen Calciums 115.
Gase, Bestimmung, von Harznebeln 43; von Sauerstoffspuren 107. — Adsorptionsversuche mit verschiedenen Spezialkohlen 118. — Ultrazentrifuge 119. — Messung kleiner und zeitlich rasch einander folgender

Gasvolumina 119. — Trocknung 118. — Explosive, Anzeigegerät 117. — Inerte, Bestimmung in einigen Mineralquellengasen Japans 408. — Nicht ideale, Druckmessung mit dem Mc Leod-Manometer 282. — Technische, Bestimmung von Sauerstoff 113.
Gaseinschlüsse, Bestimmung im Stahl 371.
Gasgemische, Bestimmung von Helium bezw. Neon 161. — Analyse 114.
Gasreinigungsmassen, Bestimmung, von Reinschwefel 41; von Berliner Blau 40. — Herstellung von gelbem Blutlaugensalz als Urtitersubstanz 41.
Gasschutzräume, Grenzbestimmung des Kohlendioxydgehaltes 112.
Gasschwefel, Reinigung 39.
Gehirn, Mikrobestimmung flüchtiger Bromide 319, 320.
Gelatinelösungen, p_H-Bestimmung 191.
Gelbes Blutlaugensalz, Herstellung als Urtitersubstanz für die Bestimmung von Berliner Blau in Gasreinigungsmassen 41.
Gelbkreuz, (β, β'-Dichlordiäthylsulfid), Nachweis 148; neben anderen Kampfstoffen 149.
Gemüse, Bestimmung der Trockensubstanz 374. — Getrocknetes, Bestimmung von Feuchtigkeit 374. — Erfassung der Qualität mittels chemischer, physikalischer und biologischer Wertzahlen 374.
Generatorgas, rohes, Bestimmung von Teer 118.
Gentianose, Mikrobestimmung 83.
Geologie, Anwendung von p_H-Messungen 104.
Gesteine, Nachweis von Molybdän 423. — Bestimmung von Quarz 288.
Getreide, Vorkommen des Indikatorfarbstoffs der Kleie als Sorteneigenschaft 372. — Indikatorzahl 373.
Gewebe, Mikrobestimmung, von Halogenen 222; von Cystin, Cystein, Glutathion und Thiokresol 239. — Menschliches, Mikronachweis von Thallium 317.
Gips, Bestimmung des Reinheitsgrades technischer Proben 299.
Glas, Prüfung der Haltbarkeit 298, 299. — Berechnung der Schmelztemperatur 299. — Viscositätsmessung 299.
Glaselektroden, 20, 21, 22; für Messungen in schlecht gepufferten Lösungen 94, 96. — Brauchbarkeit für p_H-Messungen 191. — Untersuchungen über das Potential 99. — Anwendung für die selbsttätige p_H-Kontrolle und -Regulierung 97.
Glashähne, eingeschliffene, Prüfung auf Vakuumdichtheit 285.
Glasuntersuchung, Anwendung der Spektralanalyse 297.
Glasverbindungsrohre, eingeschliffene, Prüfung auf Vakuumdichtheit 285.
Gleitmittel, Messung mechanischer Eigenschaften 452.
Globulin, Mikrobestimmung, im Blut 236; im Blutserum 237.
Glucose, Mikrobestimmung 61, 82, 123, 315; neben Fructose 61; neben Lävulose 124.
Glühtöpfe, Temperaturkontrolle 284.
Glutathion, Mikrobestimmung in biologischen Substanzen 239.
Glykokoll, Mikronachweis 234.
Gold, Mikrobestimmung in biologischem Material 223. — Abscheidung aus Platinlegierungen und Bestimmung 330.
Guajacol, Mikro-Fällungsreaktion 156.
Guanidine, Identifizierung 126.
Gummi, Mikrobestimmung 64, 67, 87; neben Dextrin 68.
Gummistopfen, Entfernen eines auf einer Glasröhre festhaftenden 282.
Gußeisen, Bestimmung von Molybdän 366, 368, 420.

Hämatit, Bestimmung in verwitterten Basalten 220.
Härte, Bestimmung bei Schleifmitteln 300.
Halogene, Mikrobestimmung, in Körperflüssigkeiten und Geweben 222; in organischen Substanzen 36.
Harn, Mikronachweis, von Aceton 311; flüchtiger Amine neben Ammoniak 232; von Dimethylamin und Trimethylamin 233. — Bestimmung kleiner Arsenmengen 152; p_H-Bestimmung 159; Mikrobestimmung der Acetessigsäure 230; von Cystin, Cystein, Gluthahion und Thiokresol 239. — Mikroanalyse (L. Pincussen) 457 [L].

Hartasphalte, Bestimmung 141.
Harzablagerungen in Rohrleitungen, Prüfung der Entstehungsursache 41.
Harznebel, Bestimmung im Stadtgas 43.
Heizgranate aus Duranglas 411.
Heizkörper, für den Mikroexsiccator 411; beweglicher elektrischer 285.
Heizung 285.
Heizwert, Bestimmung 131, 132; bei Braunkohlenölen 302. — Einfluß der Temperaturkorrektur 132.
Helium, Bestimmung in Gasgemischen 161.
Herbigzahl, Kennzahl zur Bewertung von Netzmitteln für Textilien 377.
Heringstran, Brombindungszahl 211.
Hexosane, Mikrobestimmung 74.
Hexosen, Mikrobestimmung neben Pentosen 57.
Hippursäure, Mikrobestimmung im Blut 458.
Histidin, Identifizierung 126.
Holzöl, Brombindungszahl 211.
Holzölstandöl, Brombindungszahl 211.
Homogenit, Nachweis der Sulfonierung 388.
Huminsäure, Bestimmung des Gehaltes in Torf 46.
Hydrochinon, Mikro-Krystallfällung 156.
Hydroxylamin, Mikronachweis 361; neben Hydrazin 361.
Hypoxanthin, Identifizierung 126.

Igepon, Nachweis der Sulfonierung 388.
Imi (Reinigungsmittel), Bestimmung von Phosphat 30.
Indikatoren 192. — 4-Nitrobrenzcatechin als Indikator in der Acidimetrie und Alkalimetrie 193. — Anthocyane als Indikatoren bei der Neutralisationsanalyse 193. — Brucinsulfat als Indikator bei der Oxydimetrie 195. — Anwendung von Mischindikatoren in der Acidimetrie 193. — Mischindikator für die Titration von Carbonaten 193. — Oxydations-Reduktions-Indikatoren, Zusammenstellung 192; für Dichromat 194; n-Phenylanthranilsäure 196. — Adsorptionsindikatoren 196. — Fluorescenz-Indikatoren 197. — Universalindikator 194. — Untersuchung, der Absorptionskurven von Methylrot in verschiedenen Lösungen 193; von Fuchsin 194. — Herstellung einer Lösung von Diphenylamin 195. — Veränderungen des Malachitgrüns in stark alkalischer Lösung 194.
Indikatorfehler, Beseitigung in der Mikro-Maßanalyse 415.
Indikatorzahl der Getreidesorten, Bestimmung 373.
Insekten, Mikronachweis von Pterin 461, 463.
Inulin, Mikrobestimmung 70, 88.
Invertzucker, Mikrobestimmung 79.
Ionoscrib, Verfahren zur p_H-Bestimmung 109.
Iridium, Trennung, von den übrigen Platinmetallen und Bestimmung 331; von Rhodium 333.

Jod, Bestimmung in Lebensmitteln 375.
Jodid, Mikrobestimmung 429, 430.
Jodlösung (0,001 n), Einstellung 274.
Jodzahl, Bestimmung, potentiometrisch 438; refraktometrisch in Leinsaatöl 209.

Kaffee, Bestimmung von Kupfer 446.
Kaffeesahne, Nachweis von Pektin 445.
Kakao, Bestimmung, von Fett 205, 206; des Wassergehaltes 275.
Kali, wasserlösliches, Bestimmung in Mischdüngern 145.
Kalilauge, gleichzeitige Einstellung mit Salz- oder Schwefelsäure 343.
Kalium, Bestimmung in Pflanzenteilen 143; Mikrobestimmung 425, 426; neben Natrium 425, 426.
Kaliumbromatlösung zur Feldspatanalyse, Bestimmung des Wirkungswertes 219.
Kaliumchlorid-Agarheber für Bodenmessungen 19.
Kaliumrhodanidlösungen, Beständigkeit 273.
Kalk, freier, Bestimmung in Zement und ähnlichen Stoffen 218.
Kalkhydrat, Bestimmung in Zement, Zement-Traß- und Kalk-Traßmischungen 218.
Kalknatronglas, Schnellanalyse der Beschickung 299.
Kalkseifen-Dispergiervermögen, Prüfung von Textilhilfsmitteln 379.

Kalk-Traßmischungen, Bestimmung des gebundenen Kalkhydrats 218.
Kalomel, Reaktion mit Ammoniak 25. — Gehaltsbestimmung 25.
Kammergase, Bestimmung von Schwefeldioxyd 116.
Kampfstoffe 148.
Kaninchenblut, Mikronachweis von Diallylamin 233.
Kaolin, Bestimmung neben Ton in Feldspat-Resttonen 219.
Katalasezahl, Bestimmung in Butter 211.
Kieselsäure, Mikronachweis 351. — Bestimmung, in Kupferschmelzschlacken 449; in Quarzit, Dinas, Schamotte und Ton 287; Mikrobestimmung in löslichen Silicaten 436.
Kieselsäuregel, Eignung als Trockenmittel 283.
Kirschwasser, Untersuchung des Buketts 128.
Kjeldahl-Destillationsapparat 412.
Kjeldahl-Methode, Modifikationen 397.
Kleie, Indikatorfarbstoff 372.
Kobalt, Mikro-Krystallreaktion 349, 350. — Mikronachweis 359; neben andern Kationen 359.
Körperfarbenmessung mit dem Leukometer 272.
Körperflüssigkeiten, Bestimmung, von Hippursäure 458; des p_H-Wertes 159; Mikrobestimmung, der Acetessigsäure 230; von Halogen 222.
Kohle, Bestimmung, des Aschegehaltes 136, 137; des Schwefelgehaltes 137; von Stickstoff 139; von Phosphor 143; der spezifischen Festigkeit 141; der Gasentwicklung 216. — Prüfung der Verkokungseignung 214. — Untersuchung 214, 303. — Belgische, Untersuchung 304.
Kohlenaschen, Erweichungspunkt 139, 140.
Kohlendioxyd, Bestimmung, in der Atmosphäre und in Verbrennungsgasen 110; in Luft 111, 112. — Apparat zur Bestimmung in Carbonaten und kohlensäurehaltigen Mineralwassern 265.
Kohlenhydrate, Mikrobestimmung in Pflanzenstoffen 57.
Kohlenhydratkomplex, Differenzierung 75.
Kohlenoxyd, Bestimmung 114; in der Atmosphäre 110.
Kohlensäure, Bestimmung in Carbonatlösungen 111.
Kohlenstoff, Bestimmung in Schwelkoks 45. — Zentigrammbestimmung in organischen Substanzen 36. — Absorptionsapparate zur Mikrobestimmung 412. — Freier, Bestimmung, in Teer 306; in Asphalt 309.
Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, Mariottesche Flasche 412. — In organischen Substanzen, Mikromethode 35.
Koks, Bestimmung, von Phosphor 143; des Schwefelgehaltes 137; der flüchtigen Bestandteile 138; der spezifischen Festigkeit 141; der Reaktionsfähigkeit 43, 44; der Zündtemperatur 45. — Elementaranalyse 139.
Kokskohle, Prüfung mittels des Dilatometers 303. — Einfluß der Verkokungstemperatur, der Feuchtigkeit und der Korngröße auf die Ausbeute an Nebenprodukten 216.
Koksofengas, Bestimmung von Stickoxyd 39.
Kolbenofen 286.
Kondensmilch, Bestimmung von Kupfer 445.
Konduktometrie, visuelle, Methodik 277.
Konserven, Bestimmung von Kupfer 446.
Konstitution, Zusammenhänge mit den physikalischen Eigenschaften (R. Kremann und M. Pestemer) 268 [L].
Kot, Mikrobestimmung der in Alkohol-Äther löslichen Lipoide 313.
Kreatin, Identifizierung 126.
Kreosot, Bestimmung des Gehaltes in Teerölen 300.
Kresol, Mikro-Krystallfällung 156. — Prüfung und Wertbestimmung 454.
Krypton, Bestimmung in Luft 117.
Krystallfällungen, farbige und gefärbte 349.
Krystallreaktionen in der Mikrochemie mit Natriumdiäthyl-Dithiocarbamat 349.
Kupfer, Mikronachweis 358. — Bestimmung 260, 394; in Lebensmitteln 445, 446. — Trennung von Blei 394.
Kupferschmelzschlacken, Bestimmung von Kieselsäure und Calciumoxyd 449.

Kupfersulfatlösung, Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser 276.

Laboratoriumsofen, Gerät zum Heben und Senken der Temperatur 285.
Lactose, Mikrobestimmung 83; in Milch 213.
Lävulose, Mikrobestimmung 123; neben Glucose 124.
Lebensmittel, Bestimmung von Jod 375.
Leber, Bestimmung von Kupfer 447.
Leder, Putz- und Färbemittel (L. Ivanovszky) 448 [L].
Legierungen, Bestimmung von Chrom 366.
Leinöl, Brombindungszahl 211.
Leinölstandöl (techn.), Brombindungszahl 211.
Leinsaatöl, Bestimmung der Jodzahl 209.
Leistungsfähigkeit quantitativer Bestimmungsmethoden, Kennzeichnung 3.
Mc Leod-Manometer, Gebrauchsfähigkeit für nicht ideale Gase 282.
Leuchtgas, Bestimmung von Blausäure 39.
Leukometer, Apparat zur Körperfarbenmessung bei der Stoffprüfung 272.
Leukopterin, Mikronachweis in Insekten 461, 463.
Lignin, Nachweisreaktion 203.
Limonit, Bestimmung in verwitterten Basalten 220.
Linolensäure, Brombindungszahl 211.
Lipoide, Mikro-Extraktionsapparat zur Bestimmung der in Alkohol-Äther löslichen 313. — Serumlipoide, Bestimmung 313.
Liquor, p_H-Bestimmung 159.
Lösungen, schlecht gepufferte, p_H-Messung 94, 96. — Wäßrige, Bestimmung kleiner Arsenmengen 152.
Lost, Nachweis 148.
Luft, Nachweis, von Dichlordiäthylsulfid 148, 149; kleiner Mengen Stickoxyde 354. — Bestimmung, von Kohlendioxyd 110, 111, 112; von Schlagwetter- und Kohlenoxydgehalt 110; von Schwefelwasserstoff 115, 117; von Schwefelkohlenstoff 117; von Krypton 117; von Paraffin- und Spindelöldämpfen 118.
Luminal, Nachweis 451. — Unterscheidung von Phanodorm 450.

Magensaft, p_H-Bestimmung 159.
Magnesium, Fluorescenzreaktion 356. — Bestimmung, kleiner Mengen 226; in Pflanzenteilen 143; Mikrobestimmung 430; neben Calcium 432; in Gegenwart von Alkalisalzen 431, 432.
Magnesiumlegierungen, Bestimmung der Korrosionsprodukte 448.
Malachitgrün, Untersuchung von Indikatoreigenschaften 194.
Maltose, Mikrobestimmung 63, 82.
Malzextrakt, Bestimmung des Wassergehaltes 275.
Mandelöl, Nachweis, von Erdnußöl 212; von Aprikosenkernöl 212.
Mangan, Nachweis im qualitativen Analysengang 26; Perlenreaktionen 26; Mikroreaktion 297, 298. — Bestimmung 27; in Manganerzen und Schlamm 28; neben Silicium und Chrom in Stählen 27.
Manganerze, Bestimmung von Mangan 28.
Mangan^{IV}-oxyd, Tüpfelnachweis 351.
Mangan^{II}-salze, Krystallreaktion 349.
Mangansalzlösung, Bestimmung des Mangangehaltes 273.
Mannan, Mikrobestimmung neben Galactan 91.
Manninotriose, Mikrobestimmung 83.
Margarine, Bestimmung des Wassergehaltes 275.
Marmelade, Bestimmung des Wassergehaltes 275.
Maßlösungen von Säure und Lauge, gleichzeitige Einstellung ohne Urtitersubstanz 343.
Medikamente, Bestimmung von Arsen 152.
Meerwasser, Bestimmung der Konzentration von Molybdän, Nickel und Vanadin 425.
Mehl, Bestimmung des Wassergehaltes 275.
Melasse, Bestimmung in Mischfutter 147.
Melezitose, Mikrobestimmung 83.
Mercurioxyd, Unterscheidung des gelben vom roten 156.
Metalle, Apparat zur Mikroelektrolyse kleiner Mengen 410.
Methan, Bestimmung 114.
Methoxyl, Mikrobestimmung in organischen Substanzen 36.
Methylalkohol, Mikrobestimmung in biologischem Material 226.

Methylguanidin, Identifizierung 126.
5-Methyl-8-oxychinolin, analytische Anwendungsmöglichkeit 271.
Methylpentosane, Gehalt in reifen und unreifen Baumwollfasern 383.
Methylrot, Untersuchung der Absorptionskurven in verschiedenen Lösungen 193.
Mikro-Acidimetrie, Erhöhung der Genauigkeit 415.
Mikro-Alkalimetrie, Erhöhung der Genauigkeit 415.
Mikroanalyse, anorganische (G. Kramer) 286 [L].
Mikro-Elektrolyse, Rühr- und Heizapparat 410. — Apparat zur Bestimmung kleiner Metallmengen in großem Lösungsvolumen 410.
Mikro-Extraktionsapparat zur Bestimmung der in Alkohol-Äther löslichen Lipoide 313.
Mikrogasanalyse 408.
Mikro-Krystallreaktionen, Anwendung von Natriumdiäthyl-dithiocarbamat 349.
Mikro-Maßanalyse, Erhöhung der Genauigkeit 415.
Mikromethodik der Analyse von Harn, Blut und Organteilen (L. Pincussen) 457 [L].
Mikroreaktionen, Ausführung auf präpariertem Bromsilberphotopapier 354.
Mikro-Titration, elektrometrische, Rühr- und Heizapparat 410.
Mikro-Zentrifugenröhrchen mit abnehmbarer Kappe 411.
Milch, Untersuchung 213. — Nachweis von Pektin 445. — Bestimmung, von Kupfer 445; der Nichtfettbestandteile im Brot 373; p_H-Bestimmung 159; Mikrobestimmung von Lactose 213.
Milcherzeugnisse, Nachweis von Pektin 445.
Milchpulver, Bestimmung von Kupfer 445.
Milchsäure, industrielle, Bestimmung von Ameisensäure 46.
Milchspeiseeis, Nachweis von durch Säuerung entfärbten künstlichen Eigelbfarbstoffen 444.
Milchzucker, Bestimmung von Kupfer 445.
Mineralien, Nachweis, von Molybdän 423; von WolframVI-oxyd 351. — Mikroanalyse 297.
Mineralquellengase, japanische, Bestimmung inerter Gase 408.
Mineralwasser, kohlensäurehaltige, Apparat zur Bestimmung von Kohlendioxyd 265.
Mischdünger, Bestimmung, des wasserlöslichen Kalis 145; von Phosphat 30.
Mischfutter, Bestimmung von Salz und Melasse 147.
Mischindikatoren, Anwendung bei acidimetrischen Titrationen 193. — Mischindikator für die Titration von Carbonaten 193.
Möhren, Bestimmung der Trockensubstanz 374.
Mörtel, hydraulischer, Bestimmung von Kalk und Calciumhydroxyd 218.
Mohnöl, Brombindungszahl 211.
Molybdän, Nachweis in Mineralien und Gesteinen 423. — Bestimmung 28, 29, 366, 416, 418; neben Phosphorsäure 367; in Stählen 28; in Stahl- und Gußeisenproben 420; in Gußeisen 366, 368; der Konzentration im Meerwasser 425. — Trennung von Wolfram 416, 417. — Metallisches, Mikronachweis 351.
Molybdänblau, Untersuchung über die Zusammensetzung 422.
12-Molybdänsäurephosphorsäure, Herstellung 7.
Molybdat, Bestimmung 419, 420.
Monocalciumphosphat, Bestimmung 146.
Monomethylamin, Mikronachweis neben Ammoniak 232.
Monopolavivageöl, Nachweis der Sulfonierung 388.
Monopolbrillantöl, Nachweis der Sulfonierung 388.
Monopolseife, Nachweis der Sulfonierung 388.
Monosen, Mikrobestimmung 79.
Moor (Chemie des Moores) (S. W. Souci) 442 [L].
Moste, Trübungsmessung 295.

Nährböden, p_H-Bestimmung 159.
Nahrungsmittel, Bestimmung, von Kupfer 445, 446; von Zinn 447; Mikrobestimmung von Eisen 224. — Abtrennung von Blei 23.
Naphthalin, Bestimmung 204; in Teer 306.
α-Naphthol, Mikro-Fällungsreaktion 156.

β-Naphthol, Mikro-Krystallfällung 156.
α-Naphthylamin, Bestimmung 204, 205.
Natrium, Bestimmung in Pflanzenteilen 143.
Natriumcarbonat, Herstellung als Grundsubstanz für die Alkali- und Acidimetrie 273.
Natriumdiäthyl-dithiocarbamat, Anwendung als Reagens für Mikro-Krystallreaktionen 349.
Natriumkakodylat, Gehaltsbestimmung 151.
Natriumoxalat, Haltbarkeit eingestellter Lösungen 274.
Natriumsulfidlösung, Titration mit 0,001 n-Jodlösung 274.
Natriumthiosulfat, Haltbarkeit von 0,1 n-Lösungen 274.
Natriumthiosulfatlösung zur Feldspatanalyse, Bestimmung des Wirkungswertes 219.
Natronlauge, gleichzeitige Einstellung mit Salz- oder Schwefelsäure 343.
Neon, Bestimmung in Gasgemischen 161.
Netzmittel, Untersuchung 377.
Neutralisationsanalyse, Verwendbarkeit der Anthocyane als Indikatoren 193.
Nichtthiolverbindungen, Reaktion mit Phosphor-18-wolframsäure 440.
Nickel, Mikro-Krystallreaktion 349, 350. — Bestimmung der Konzentration im Meerwasser 425.
Nicotin, Fluorescenz 188.
Niederschläge, Fällung, Filtration und Wägung in Jenaer Filtertiegeln 275.
Nitrat, Nachweis 121; in eisenhaltigen Wässern 122. — Bestimmung 122.
Nitrit, Nachweis 121; in eisenhaltigen Wässern 122.
Normalpotential der Chinhydronelektrode 102.
Nußöl, Brombindungszahl 211.

Öfen, Temperaturkontrolle 284.
Öle, Bestimmung, des Wassergehaltes 275; in Cocos- und Sesamkuchen 208. — Trübungstemperaturen 212. — Saure, Bestimmung in Teer 306. — Sulfonierte, Nachweis 385.
Ölkoks, Bestimmung der flüchtigen Bestandteile 45.
Ölsäure-p-xenylamid, Synthese 437.
Olefinkohlenwasserstoffe, gasförmige, Bestimmung durch katalytische Hydrierung 112.
Oleo-Dibromstearinsäure-p-xenylamid, Synthese 438.
Olivenöl, Nachweis von Erdnußöl 212. — Brombindungszahl 211.
Orcin, Mikro-Fällungsreaktion 156.
Organe, Mikronachweis von Arsen 318. — Mikrobestimmung der in Alkohol-Äther löslichen Lipoide 313.
Organische Chemie (Die Praxis des organischen Chemikers) (L. Gattermann) 34 [L].
Organisches Material, Veraschung mit Salpetersäure 413.
Organische Substanzen, Mikrobestimmung, von Kohlenstoff und Wasserstoff 35, 36; von Halogen, Schwefel und Methoxyl 36; von Stickstoff 37; von Sauerstoff 37. — Beschleunigung der Oxydation mittels Schwefelsäure durch Katalysatoren 397. — Unfälle bei der Zerstörung durch Überchlorsäure 14.
Organische Verbindungen, Identifizierung mit Hilfe des Spektrographen 414.
Organteile, Mikroanalyse (L. Pincussen) 457 [L].
Oxalat-Ion, Mikrobestimmung 434; in Gegenwart von Mineralsalzen 435.
Oxalsäure, Haltbarkeit eingestellter Lösungen 274.
β-Oxybuttersäure, Mikrobestimmung in Blut 230.
Oxycellulose, Reaktion mit Neßlers Reagens 201.
Oxydations-Reduktions-Indikatoren, Zusammenstellung 192. — Für die Titration von Dichromat geeignete 194. — n-Phenylanthranilsäure 196.
Oxyde, Bestimmung im Stahl 371.
Oxydimetrie, Brucinsulfat als Indikator 195.
Ozon, atmosphärisches, Untersuchung durch visuelle Spektroskopie 113.

Palladium, Trennung von den übrigen Platinmetallen und Bestimmung 331.
Palladiumelektroden, Vorzüge und Herstellung 101.
Palmkernöl, Brombindungszahl 211.
Palmöl, Brombindungszahl 211.

Paraffin, Bestimmung 141; des Gehaltes in Bitumen und Asphalt 308; in Asphaltbitumen 142.
Paraffinketten-Salze, wäßrige Lösungen (G. S. Hartley) 35 [L].
Paraffinöl, Nachweis in Speisefett 206.
Paraffinöldämpfe, Bestimmung in Luft 118.
Paraffinum liquidum, Prüfung 453.
Pechkoks, Bestimmung der flüchtigen Bestandteile 45.
Pektin, Nachweis in Milcherzeugnissen 445. — Bestimmung von Pektinsäure und Araban 444.
Pektinsäure, Bestimmung in Pektin 444.
Pektinstoffe, Mikrobestimmung 69, 85.
Pentosane, Gehalt in reifen und unreifen Baumwollfasern 383. — Mikrobestimmung 74, 93.
Pentosen, Mikrobestimmung neben Hexosen 57.
Perjodsäure, Mikronachweis 358.
Permanganatlösung, Einstellung 274.
Permanganometrie, Untersuchungen 273.
Pfeffer, Bestimmung der Trockensubstanz 374.
Pflanzenmaterial, Mikrobestimmung, von Stickstoff 239; von Zucker 240.
Pflanzenöle, Farbreaktionen 211. — Bestimmung geringer Feuchtigkeitsmengen 283.
Pflanzenrückstände, Abtrennung aus Durit 138.
Pflanzenstoffe, Mikrobestimmung von Kohlenhydraten 57.
Pflanzenteile, Bestimmung von Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium 143.
Phanodorm, Unterscheidung von Luminal 450.
Pharmazeutische Zubereitungen, Bestimmung von Schwefel 456.
Phenole, Mikro-Fällungsreaktionen 156. — Bestimmung in Teer 306.
Phenyläthylbarbitursäure (Luminal), Unterscheidung von Cyclohexenyläthylbarbitursäure (Phanodorm) 450.
Phloroglucin, Mikro-Fällungsreaktion 156. — Krystallreaktion 157.
Phosphat, Bestimmung 31, 32; als Wismutphosphat 30; neben Arsensäure 32, 33; neben Pyrophosphat 32; in löslichen Phosphaten 30; für biochemische Zwecke 31.
Phosphor, Bestimmung in Kohle und Koks 143.
Phosphorkupfer, Bestimmung von Phosphat 30.
Phosphorsäure, Bestimmung, als Ammoniumphosphormolybdat 241; in Rohphosphaten 143; in Superphosphaten 146.
Phosphor-18-wolframsäure, Reaktion mit Nichtthiolverbindungen 440.
Physikalische Chemie, Lehrbuch (J. Eggert und L. Hock) 190 [L].
Physikalische Eigenschaften, Zusammenhänge mit der chemischen Konstitution (R. Kremann und M. Pestemer) 268 [L].
Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium (W. Foerst) 270 [L].
Pikrolonate, organische, Bestimmung von Pikrolonsäure 124.
Pikrolonsäure, Farbreaktion 125. — Bestimmung in organischen Pikrolonaten 124.
Pilze, Mikronachweis flüchtiger Amine neben Ammoniak 232.
Pipette für genaue Volumenbestimmungen bei Titrationen 275.
Plasma, p_H-Bestimmung 159.
Plastizität, Bestimmung bei Steinkohlenschmelzen 215.
Platin, Bestimmung in Platinlegierungen 321, 324, 336.
Platinlegierungen, Feingehaltbestimmung 321.
Platinmetalle, Trennung 322.
Platin-Wasserstoffelektrode, Vergiftung durch Schwefelwasserstoff 100.
Plumbitlösungen, Bestimmung von Blei 23.
Polysaccharide, Mikrobestimmung 82.
Potentialmessung mit der Glaselektrode 22.
Prästabitöl, Nachweis der Sulfonierung 388.
Probenahme von festen Brennstoffen 132, 136. — Gefäß zur Probenahme unter Luftabschluß 108.
Prontosil, Mikro-Krystallfällungen 157.
Propylbromid, Mikrobestimmung in physiologischen Substanzen 319, 320.
Protopektin, Mikrobestimmung 90.
Pterin, Mikronachweis in Insekten 461, 463.
Pulvergemische, Bestimmung von Schwefel 455.

Putrescin, Identifizierung 126.
Pyridin, Anwendung zum Nachweis sulfonierter Öle 385.
Pyrogallol, Mikro-Fällungsreaktion 156.
Pyrophosphat, Bestimmung neben Phosphat 32.

Quantenchemie (H. Hellmann) 407 [L].
Quark, Bestimmung von Kupfer 446.
Quarz, Bestimmung in Gesteinen 288.
Quarzit, Bestimmung der Kieselsäure 287.
Quecksilber, Mikronachweis 26. — Bestimmung 25; in Donovan-Lösung 152.
Quecksilber^{II}-jodid, Fällung in gut filtrierbarer Form 25.
Quecksilberpipette, automatische 285.
Quecksilber^{II}-salze, Mikro-Krystallreaktion 349.

Raffinationsgase, Bestimmung von Wasserstoff 113.
Raffinose, Mikrobestimmung 85.
Rahm, Bestimmung von Kupfer 445.
Rapsöl, Brombindungszahl 211.
Reaktionsfähigkeit von Koks, Bestimmung 43, 44.
Reduktions-Oxydations-Indikatoren siehe unter Oxydations-Reduktions-Indikatoren.
Reineckate, Mikrobestimmung 435, 436.
Resorcin, Mikro-Krystallfällung 156.
Resultate, analytische, Darstellung 105.
Rhodanid, Titration 196; Mikrobestimmung 429, 430, 435.
Rhodium, Trennung, von den übrigen Platinmetallen und Bestimmung 331; von Iridium 333.
Ricinusöl, Mikrosäurebestimmung 212. — Brombindungszahl 211.
Robbentran, Brombindungszahl 211.
Röstgase, Bestimmung von Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd 116.
Roggen, Indikatorzahlen 373.
Rohfaserbestimmung, Verhütung des Schäumens 380.
Rohphosphate, Bestimmung der Phosphorsäure 143. — Bewertung nach Citronensäurelöslichkeit 146.
Rohrleitungen, Prüfung der Entstehungsursache von Harzablagerungen 41.
Rohstoffuntersuchung, Anwendung der Spektralanalyse 297.
Rohzucker, Bestimmung der Affinierbarkeit 294.
Rubrobrassicin, Indikator für die Acidimetrie 273.
Rückenmarksflüssigkeit, p_H-Bestimmung 160.

Saccharose, Mikrobestimmung 83. — Beschleunigung der Oxydation mittels Schwefelsäure durch Katalysatoren 397, 401.
Säure, Mikrobestimmung in Ricinusöl 212.
Salben, Bestimmung von Schwefel 455, 456.
Salpetersäure, Bestimmung 122.
Salvarsan, Untersuchung 154.
Salz, Bestimmung in Mischfutter 147.
Salzfehler der Chinhydronelektrode 102.
Salzlake, Beurteilung der Qualität 209.
Salzsäure, gleichzeitige Einstellung mit Natron- oder Kalilauge 343.
Sand, Bestimmung der Feuchtigkeit 283.
Santonin, Mikro-Krystallreaktionen 157; Mikro-Farbreaktionen 158.
Sardinentran, Brombindungszahl 211.
Sauerstoff, Bestimmung, von Spuren in Gasen 107; in technischen Gasen 113; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 37. — Absorption mittels Natriumhyposulfit-Lösung 113.
Scandium, Fluorescenzreaktion 356.
Schamotte, Bestimmung der Kieselsäure 287.
Schlacken, Bestimmung, von Vanadin 121; von freiem Kalk und Calciumhydroxyd 218.
Schlafmittelpräparate, Untersuchung 450.
Schlagsahne, Nachweis von Pektin 445.
Schlagwettergehalt, Bestimmung in der Atmosphäre 110.
Schlamm, Bestimmung von Mangan 28.
Schleifmittel, Bestimmung der Härte 300.
Schleim, p_H-Bestimmung 159.

Schmelztemperatur, Bestimmung von Steinkohlenasche 140. — Berechnung für Glas 299.
Schokolade, Fettbestimmung 205, 206.
Schwefel, Bestimmung, des Gehaltes an Reinschwefel 39; in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse 41; in Arzneimitteln 455, 456; in Bitumen und Asphalt 309; in Kohle und Koks 137; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 36. — Labiler organischer, Bestimmung in Zuckern 290.
Schwefeldioxyd, Bestimmung, in Kammer- und Turmgasen 116; in Röstgasen 116; in Luft 117.
Schwefelkohlenstoff, Bestimmung in Viscosespinnereien 117.
Schwefelsäure, gleichzeitige Einstellung mit Natron- oder Kalilauge 343.
Schwefelsalbe, Bestimmung von Schwefel 456.
Schwefeltrioxyd, Bestimmung in Röstgasen 116.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung, in der Atmosphäre 115; in Viscosespinnereien 117. — Verfahren zur Herstellung für den Analysengang 263.
Schwelkoks, Bestimmung, der flüchtigen Bestandteile 139; von Kohlenstoff 45.
Schwelproben, Durchführung im Laboratorium 217.
Schwelteer, Analyse 301.
Schwerer Wasserstoff, Bestimmung 115.
Schweröle, Bewertung bei der Erzeugung von carburiertem Wassergas 118.
Seeschlamm, Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkalimetallen 126.
Serum-Lipoide, Mikrountersuchung 313.
Sesamkuchen, Bestimmung von Öl 208.
Sesamöl, Brombindungszahl 211.
Sicherheitsaufschlußkolben 413.
Siedepunkt, Mikrobestimmung 415.
Silberhalogenide, Tüpfelreaktionen 350.
Silber-Ionen, Titration 416.
Silbernitratlösungen, Gehaltsbestimmung 284.
Silicasteine, Beurteilung 449.
Silicate, lösliche, Mikrobestimmung von Kieselsäure 436; in Gegenwart von Beimengungen 437.
Silicide, Mikronachweis 351.
Silicium, Mikronachweis 351. — Bestimmung, in Aluminium und Aluminium-Legierungen 288; in Silumin und Al-Si-Legierungen 287.
Silumin, Bestimmung von Silicium 287.
Sojaöl, Brombindungszahl 211.
Sol-Gel-Umwandlung (E. Heymann) 270 [L].
Sonnenblumenöl, Brombindungszahl 211.
Speisefette, Untersuchung 210. — Nachweis, von Paraffinöl 206; von Diacetyl 210. — Bestimmung des Wassergehaltes 275.
Speisen, fertige, Fettbestimmung 213.
Spektralanalyse, Anwendung zu Glas- und Rohstoffuntersuchungen 297.
Spektrograph (Gitter-Mikrospektrograph) 413.
Spindelöldämpfe, Bestimmung in Luft 118.
Sputum, Mikronachweis flüchtiger Amine neben Ammoniak 232.
Stachyose, Mikrobestimmung 85.
Stadtgas, Bestimmung von Harznebeln 43.
Stärke, Bestimmung des Wassergehaltes 275; Mikrobestimmung 72, 89.
Stahl, Bestimmung, von Chrom 49; von nichtmetallischen Einschlüssen 371; von Mangan 27; von Molybdän 28, 420; von Vanadin 121. — Untersuchung der Schutzüberzüge 372.
Standard-Chinhydron-Elektrode 19.
Steinkohle, Aschebestimmung 136. — Untersuchung mittels Extraktion 138.
Steinkohlenasche, Bestimmung des Schmelzpunktes 140.
Steinkohlengas, Entschwefelung 39.
Steinkohlenschmelzen, Bestimmung der Plastizität 215.
Stickoxyde, Nachweis kleiner Mengen in Luft 354. — Bestimmung in Koksofengas 39.
Stickstoff, Bestimmung, in Kohlen 139; in Weizen 373; Zentigrammbestimmung in organischen Sub-

stanzen 37; Mikrobestimmung, in Blutserum 238; in Pflanzenmaterial 239.
Stoffwechselprodukte, tierische, Mikronachweis flüchtiger Amine neben Ammoniak 232.
Stoffwechseluntersuchungen (E. Abderhalden) 158 [L].
Straßenasphalt, Prüfungsmethoden 306.
Straßenteer, Viscosität 142.
Strontium, Mikro-Krystallreaktion 349.
Substanzen, Furfurol liefernde, Bestimmung in den Produkten der Zuckerfabriken 220. — Physiologische, Bestimmung kleinster Mengen flüchtiger Bromide 319. — Wasserlösliche, Gehalt in reifen und unreifen Baumwollfasern 383.
Substanzproben, kleine, Wägung 409.
Sulfate, Bestimmung in weißem Zucker 288, 289.
Sulfhydrylverbindungen, Mikrobestimmung 122.
Sulfitablauge, Bestimmung von Zuckern 294.
Sulfite, Bestimmung in weißem Zucker 288, 289.
Superphosphat, Bestimmung von Phosphorsäure 146.

Tallosan, Nachweis der Sulfonierung 388.
Teer, Bestimmung in rohem Generatorgas 118. — Ausbeute bei der Koksgewinnung 216. — Beurteilung der Eigenschaften 142. — Durchführung von Schwelproben im Laboratorium 217. — Prüfungsmethoden 306.
Teeröl, Bestimmung des Kreosotgehaltes 300.
Tellur, Eignung als Elektrodenmaterial 103.
Tellursäure, Mikronachweis 358.
Temperaturkontrolle in geschlossenen Behältern 284.
Tetrapol, Nachweis der Sulfonierung 388.
Textilien, Bewertung von Netzmitteln 377.
Thallium, Mikronachweis 356; neben allen andern Kationen 356; in menschlichem Gewebe 317. — Bestimmung mit Hilfe der Mercurimetrie 10.
Thalliumgruppe, Mikroanalyse 353.
Thiokresol, Mikrobestimmung in biologischen Substanzen 239.
Thiolverbindungen, Reaktion mit Mercurichlorid 440; Bestimmung 439.
Thomasmehl, Bestimmung von Phosphat 30. — Bewertung nach Citronensäurelöslichkeit 146.
Thymol, Mikro-Krystallfällung 156.
Titan, Trennung von Aluminium und Eisen in Bauxit und Bestimmung 338.
Toluidin, Bestimmung 204, 205.
Tomaten, Bestimmung, der Trockensubstanz 374; der Gesamtacidität 374.
Tomatenprodukte, gesalzene, Bestimmung von Kupfer 446.
Ton, Bestimmung, neben Kaolin in Feldspat-Resttonen 219; der Kieselsäure 287.
Tonicum-Präparate, Bestimmung von Arsen 153.
Torf, Bestimmung, des Huminsäuregehaltes 46; des Zersetzungsgrades 46. — Kolloidchemische Untersuchungen über den Wassergehalt 46.
Toxikologie (R. Fabre) 317 [L].
Traganthschleim, Bestimmung der Zähigkeit 451.
Trehalose, Mikrobestimmung 85.
Trennungen, qualitative, im Mikromaßstab 352, 353.
Trigonellin, Identifizierung 126.
Trimethylamin, Mikronachweis, in Harn 233; in Eiter 233.
Trinkbranntwein, Bestimmung von Fuselöl 127.
Trinkwasser, Bestimmung von Ammoniak 183.
Trinkwasseranalyse, stufenphotometrische (C. Urbach) 441 [L].
Triumphavivageöl, Nachweis der Sulfonierung 388.
Trockensubstanz, Bestimmung, in Gemüsen 374; in Zuckerlösungen 284.
Trübung, Messung in Mosten 295. — Untersuchung in Zuckerprodukten 288.
Trübungstemperatur von Ölen 212.
Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen 350.
Türkischrotöl, Nachweis der Sulfonierung 386.
Turmgase, Bestimmung von Schwefeldioxyd 116.

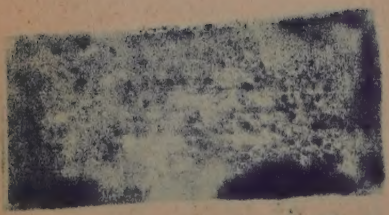
Überchlorsäure, Unfälle bei der Anwendung zur Zerstörung organischer und biologischer Substanzen 14.
Ultrazentrifuge für Gase und Dämpfe 119.
Umkrystallisieren kleiner Substanzmengen, Apparat 411.
Universalindikator für den p_H-Bereich von 1,2 bis 12,7.

Vakumotor, Antriebsgerät für das wissenschaftliche Laboratorium 282.
Vakuumdichtheit, Prüfung eingeschliffener Glashähne und -verbindungsrohre 285.
Vanadin, Bestimmung 120; in Stählen 121; in Schlacken 121; im Meerwasser 425.
Vanillin, Nachweis 391; neben Äthylvanillin 392; Mikro-Krystallfällungen 156.
Vaselin, Prüfung 453.
Verbrennungsgase, Bestimmung von Kohlendioxyd 110.
Verchromungsbäder, Bestimmung des dreiwertigen Chroms 365.
Veronal, Nachweis 451. — Bestimmung 451.
Verunreinigungen, Bestimmung im Stahl 371.
Verzinnung, Bestimmung von Blei 447.
Viscosespinnereien, Bestimmung gesundheitsschädlicher Gase 117.
Viscosität, Messung, von Glas und Feldspat 299; von Straßenteer und Bitumen 142.
Vitamin C, Bestimmung 31.
Vollblut, p_H-Bestimmung 159, 160.

Wachse, Gehalt in reifen und unreifen Baumwollfasern 383.
Wägung kleiner Substanzproben 409.
Wärmeleitfähigkeitsmethode, Anwendung zur Bestimmung von schwerem Wasserstoff 115.
Waltran, Brombindungszahl 211.
Wasser, Bestimmung 283; kleiner Mengen 284; des Gesamtgehaltes an Alkalimetallen 126; in Cerealien 372; in kleinen Substanzmengen 223. — Eisenhaltige, Nachweis von Nitrat und Nitrit 122.
Wassergas, Bewertung von Schwerölen bei der Erzeugung von carburiertem Wassergas 118.
Wassergehalt, Bestimmung in Flüssigkeiten und festen Körpern 275. — Von Torf, kolloidchemische Untersuchungen 46.
Wasserstoff, Bestimmung 114; in Raffinationsgasen 113. — Absorptionsapparate zur Mikrobestimmung 412. — Schwerer Wasserstoff, Bestimmung 115.
Wasserstoffelektrode für kleinste Flüssigkeitsmengen 100.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Bestimmung, von Gelatinelösungen 191; mit der Glaselektrode 191; mittels des Verfahrens „Ionoscrib“ 109; in biologischen Flüssigkeiten 159, 160; in schlecht gepufferten Lösungen 94, 96; potentiometrisch 17; nach dem Kompensationsverfahren 17. — Elektrometrische Massenbestimmungen 19, 20. — Messungen, oberhalb 30° mit der Glaselektrode 98; mit der Antimon-Elektrode 103. — Gerät zur kontinuierlichen Messung 18. — Standard-Chinhydronelektrode 19. — Kaliumchlorid-Agarheber für Bodenmessungen 19. — Glaselektroden 20, 21, 22. — Anwendung der Glaselektrode für die selbsttätige Kontrolle und Regulierung 97. — p_H-Wert von Fleisch, Einfluß des Bindegewebes 209. — Grundsätzliche Fragen 104. — Anwendung von p_H-Messungen auf geologischem Gebiet 104.
Wasserstoff-Kohlenstoff-Bestimmung, in organischen Substanzen, Mikromethode 35. — Mariottesche Flasche 412.
Weichasphalte, Bestimmung 141.
Weißblech, Bestimmung der Zinnauflage 267.
Weizen, Bestimmung von Stickstoff 373. — Indikatorzahlen 373.
Whisky, Nachweis von Diäthylphthalat 127.
Wolfram, Bestimmung 416, 418, 424. — Trennung, von Molybdän 416, 417; von Zinn 424. — Metallisches, Mikronachweis 351.
Wolfram^{VI}-oxyd, Tüpfelnachweis in Mineralien 351.
Wolfram-Wendelöfen 285.

Xanthopterin, Mikronachweis in Insekten 462, 463.

p-Xenylamin, Reagens auf Fettsäuren und Fettsäurederivate 437.
Xylan, Mikrobestimmung 90.
Xylose, Mikrobestimmung 93.

Zement, Bestimmung, der Zusätze 219; von freiem Kalk und Calciumhydroxyd 218. — Labyrinthcalorimeter zur Messung der Erstarrungswärme 106.
Zementklinker, Bestimmung von freiem Kalk und Calciumhydroxyd 218.
Zement-Traßmischungen, Bestimmung des freien Kalkhydrats 218.
Zink, Mikro-Krystallreaktion 349.
Zinkatlösungen, Fluorescenzreaktion 356.
Zinküberzüge auf Drähten, Prüfung 448.
Zinn, Bestimmung, in Lebensmitteln 447; in Zinnbronze 197; in armen Zinnerzen 198; spektrographisch 201. — Trennung von Wolfram 424.
Zinnauflage von Weißblechen, Bestimmung 267.
Zinnbronze, Schnellanalyse 197.
Zinnerze, arme, Bestimmung von Zinn 198.
Zinnlegierungen, Bestimmung von Blei 23.
Zinnschlacke-Muster, zerfließliche, Vorbereitung zur Analyse 198.
Zirkoniumsulfat, Fluorescenzreaktion 356.
Zucker, Bestimmung, von labilem organischen Schwefel 290; von Sulfaten, Sulfiten und Aldehydsulfiten 288; in Sulfitablaugen 294; Mikrobestimmung in Pflanzenmaterial 240.
Zuckerfabrikbetrieb, Bedeutung der konduktometrischen Messungen 295.
Zuckerfabrikprodukte, Bestimmung Furfurol liefernder Substanzen 220.
Zuckerlösungen, Bestimmung der Trockensubstanz 284.
Zuckerprodukte, Untersuchungen über die Trübung 288.
Zündtemperatur, Bestimmung von Koksen 45.
Zwiebeln, Bestimmung der Trockensubstanz 374.

146